

# **Untersuchung der Wechselwirkung von einfachen Carbonylverbindungen mit Eisoberflächen**

## **Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
– Dr. rer. nat. –

vorgelegt von

**Peer-Christopher Scheiff**

geboren in Essen-Kupferdreh

Fakultät für Chemie  
der  
Universität Duisburg-Essen

**2014**

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Juni 2011 bis August 2014 im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Reinhard Zellner unter der Betreuung von Herrn Dr. Peter Behr am Institut für Physikalische Chemie der Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

Tag der Disputation: 12.3.2015

Gutachter: Prof. Dr. Dr. h. c. Reinhard Zellner

Prof. Dr. Mathias Ulbricht

Vorsitzender: Prof. Dr. Eckhard Spohr



# Inhaltsverzeichnis

<b>1.</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2.</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>5</b>
<b>2.1</b>	<b>Atmosphärische Relevanz von Eisoberflächen und Carbonylverbindungen</b>	<b>5</b>
2.1.1	Kohlenstoffverbindungen	5
2.1.1.1	Globaler Kohlenstoffkreislauf	5
2.1.1.2	Kohlenstoffverbindungen in der Atmosphäre	6
2.1.1.3	Untersuchte Spurensubstanzen	9
2.1.2	Wasser	13
2.1.2.1	Globaler hydrologischer Zyklus	13
2.1.2.2	Wasser in der Atmosphäre	14
2.1.2.3	Eisoberflächen in der Atmosphäre	17
2.1.3	Heterogene Reaktionen an Eisoberflächen	21
<b>2.2</b>	<b>Laboruntersuchungen der Adsorption an Eisoberflächen</b>	<b>25</b>
2.2.1	Coated wall flow tube (CWFT) – Untersuchungen	25
2.2.2	Modellentwicklung und Modellierung des CWFT	34
2.2.3	Erzeugung von Eisoberflächen	40
<b>3.</b>	<b>Methodische Aufbauten und Durchführung der Messungen</b>	<b>43</b>
<b>3.1</b>	<b>Strömungsreaktor</b>	<b>43</b>
3.1.1	Aufbau	43
3.1.2	Adsorptions- / Desorptionsmessung und Auswertung	52
<b>3.2</b>	<b>Elektronenmikroskopie von Eisoberflächen</b>	<b>54</b>
<b>3.3</b>	<b>Röntgendiffraktion von Eisoberflächen</b>	<b>56</b>
<b>4.</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>60</b>
<b>4.1</b>	<b>Wechselwirkung von Ethanol mit Eisoberflächen</b>	<b>60</b>
4.1.1	CWFT – Untersuchungen	61
4.1.1.1	Thermodynamische Auswertung	61
4.1.1.2	Kinetische Auswertung	67
<b>4.2</b>	<b>Wechselwirkung von Acetaldehyd mit Eisoberflächen</b>	<b>71</b>
4.2.1	CWFT – Untersuchungen	71
4.2.1.1	Thermodynamische Auswertung	71
<b>4.3</b>	<b>Wechselwirkung von Ameisensäure und Essigsäure mit Eisoberflächen</b>	<b>75</b>
4.3.1	Das Problem der Dimerenbildung bei kurzkettigen Carbonsäuren	75
4.3.2	Kondensation von Essigsäure	79
4.3.3	Monomer- Dimer - Adsorption	80
4.3.4	Kinetik der Dimerisierung und Relaxationszeit	82
4.3.5	CWFT – Untersuchungen	87
4.3.5.1	Thermodynamische Auswertung	87
4.3.5.2	Kinetische Auswertung	97
<b>4.4</b>	<b>Vergleich der Verbindungen untereinander und mit Literaturdaten</b>	<b>103</b>
4.4.1	Vergleich der Verbindungen untereinander	103
4.4.2	Diffusionsvorgänge und ihre Nachweisbarkeit	111
<b>4.5</b>	<b>Atmosphärische Bedeutung der Ergebnisse</b>	<b>115</b>
<b>4.6</b>	<b>Strukturuntersuchungen der Eisoberflächen</b>	<b>118</b>
4.6.1	Elektronenmikroskopie	118
4.6.2	Röntgendiffraktion	127
<b>5.</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>132</b>



<b>6.</b>	<b>Literatur</b>	<b>136</b>
<b>7.</b>	<b>Anhang</b>	<b>148</b>
<b>7.1</b>	<b>Fehlerrechnung</b>	<b>148</b>
<b>7.2</b>	<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>153</b>
<b>7.3</b>	<b>Publikationsliste</b>	<b>157</b>
<b>7.4</b>	<b>Lebenslauf</b>	<b>158</b>
<b>7.5</b>	<b>Erklärung</b>	<b>159</b>
<b>7.6</b>	<b>Danksagung</b>	<b>160</b>

## 1. Einleitung

Seit der Entstehung der Erdatmosphäre vor mehr als 4 Milliarden Jahren durchlief diese einen ständigen Wandel. Die Komplexität dieser „offenen“ Atmosphäre nahm durch die chemische Evolution des Planeten ständig zu. Nach der industriellen Revolution ist ein zunehmender anthropogener Einfluss auf die Zusammensetzung der Erdhülle erkennbar [Hupfer und Kuttler 2005]. Durch ihre Auswirkungen auf das Klima ist die Bedeutung der Forschung im Bereich der Atmosphärenwissenschaften substanziell. Heutzutage wird – gerade in Deutschland – der so genannte „Klimawandel“ wie kaum ein anderes Thema quer über alle gesellschaftlichen Schichten öffentlich diskutiert [Rahmstorf und Schellnhuber 2012; Matthews et al. 2014]. Fast jeder vertritt hierzu eine eigene Meinung über die Ursachen und besitzt eigene Lösungsansätze für eine bessere Zukunft. Gerade deshalb ist es wichtig, diese gesellschaftlichen Themen mit wissenschaftlicher Genauigkeit zu beobachten und exakter zu untersuchen, um schädlichen Veränderungen rechtzeitig entgegen wirken zu können [Wayne 2000; Seinfeld und Pandis 2012]. Die Forschung in den Atmosphärenwissenschaften bildet daher eine wichtige Brücke zu den Medien und damit auch zu der Gesellschaft.

Die Atmosphärenchemie, als Teilgebiet dieser Atmosphärenwissenschaften, ist eine interdisziplinäre Wissenschaft und gilt seit ihrer Entstehung in den 50er Jahren des 20. Jahrhunderts als schnell expandierendes Forschungsfeld [Zellner 1999; Kappas 2009]. Mit dem Wohlstand der entwickelten Welt kam auch die Sorge um die Umwelt. Hauptforschungsgebiete sind seit jeher Maßnahmen zur Reinhaltung von Luft (Reduktion von schädlichen Kraftwerksemissionen, Winter- und Sommersmog, saurem Regen und Feinstaub) und die Untersuchung von chemischen und photochemischen Prozessen. Seit dem kontrovers diskutierten Temperaturanstieg sowie der stetigen Zunahme der CO<sub>2</sub>-Konzentration rückt seit ziemlich genau zwei Jahrzehnten der Klimaschutz in den Mittelpunkt der Atmosphärenchemie [Holloway und Wayne 2010; Heard und Saiz-Lopez 2012].

In dieser Arbeit wird die atmosphärenchemisch relevante Thematik von heterogenen Reaktionen an Eisoberflächen in einer Schicht zwischen Tropo- und Stratosphäre (UT/LS – engl.: upper troposphere / lower stratosphere) behandelt. Die UT/LS-Grenzschicht befindet sich für gewöhnlich in einer Höhe zwischen 10 und 15 km oberhalb der Erdoberfläche – hier erfolgt ein Vorzeichenwechsel des Temperaturgradienten zwischen der Troposphäre (negativer Gradient) und der Stratosphäre (positiver Temperaturgradient). Durch die Umkehrung dieses Gradienten ist der vertikale Luftmassenaustausch gehemmt. In dieser Region existieren reine Eisoberflächen überwiegend in Form von hohen Zirruswolken,

Kondensationsstreifen von Flugzeugen und als Perlmutterwolken oder Polare Stratosphärenwolken des Typs Nummer II (PSC Typ II – engl.: polar stratospheric clouds) [Zellner 2007]. Der Klimawandel sorgt durch eine stetige Temperaturerhöhung in den unteren Schichten der Troposphäre dafür, dass das Mischungsverhältnis des Wasserdampfes in der Atmosphäre proportional dazu steigt [Solomon et al. 2010]. Die Temperaturen in der UT/LS – Region sind dagegen in den letzten Jahren gefallen [Garfinkel et al. 2013], was letztendlich zu einem Anstieg an Eisoberflächen in dieser Region führt.

Fast alle chemischen Prozesse in der UT/LS können auf reaktive Spurengase zurückgeführt werden [Montzka et al. 2011]. Hierbei werden in der vorliegenden Dissertation einfache Carbonylverbindungen wie Acetaldehyd, Ameisensäure und Essigsäure untersucht. Neben der Carbonylfunktion wird zudem noch die Wechselwirkung des Eises mit Ethanol als Vertreter der Alkoholgruppe analysiert. Der Vergleich der unterschiedlichen funktionellen Gruppen an Hand von den thermodynamischen Parametern der Adsorption  $\Delta H_{\text{ads}}$  (Adsorptionseenthalpie) und  $\Delta S_{\text{ads}}$  (Adsorptionseentropie) ist daher eine Intention dieser Arbeit. Diese können aus den Adsorptions-Desorptions-Gleichgewichten bei verschiedenen Temperaturen bestimmt werden und geben Aufschluss über das Bindungsverhalten dieser Moleküle an der Eisoberfläche.

Alle untersuchten Verbindungen lassen sich in der Erdatmosphäre als Spurenstoffe einordnen. Ihre geringe Molekülgröße und der einfache strukturelle Aufbau gewährleisten ein durch Feld- oder Flugzeugmessungen dokumentierbares Vorkommen dieser Substanzen in der UT/LS – Region [Reiner et al. 1999, Singh et al. 2000]. Zudem gelten die gewählten Stoffe als reaktiv und sind überdies polar sowie hydrophil.

Eine interessante Frage ist zudem, in welcher Modifikation das Eis in der UT/LS vorliegt. Seit den 80er Jahren gibt es Untersuchungen mit atmosphärischer Relevanz, die über Halo-Erscheinungen (Sonnenstrahlenreflexe an Eispartikeln mit einem charakteristischen Ablenkwinkel) [Whalley 1981; Riikonen et al. 2000] und Laborergebnisse [Takahashi 1982; Meyer und Hallbrucker 1987] berichten, welche die Existenz einer kristallinen kubischen Eisphase  $I_c$  in dieser Grenzschicht diskutieren. In diesem Arbeitskreis wurde in früheren Arbeiten bereits an einer Implementierung der Wechselwirkung atmosphärischer Spurengase mit diesem metastabilen kubischen Eis geforscht [Behr et al. 2006]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit steht eine genauere Betrachtung dieser Eismodifikation bezüglich Existenz und Vorkommen an. Hierzu werden zwei verschiedene Methoden benutzt. Neben der Röntgenstrukturanalyse (XRD – engl.: X-ray diffraction) bietet sich die Rasterelektronenmikroskopie (ESEM – engl.: environmental scanning electron microscopy)

an der Universität Duisburg-Essen im Arbeitskreis von Prof. Dr. Matthias Epple im Rahmen dieses Projektes an, um die Existenz und die Bedingungen für unterschiedliche Eisoberflächen zu untersuchen.

Eisoberflächen spielen generell eine wichtige Rolle als Katalysator heterogener Reaktionen [Rowland und Molina 1975]. Ausgeprägt zu beobachten sind diese katalytischen Vorgänge jährlich bei der Rückkehr des Sonnenlichtes im antarktischen Frühjahr (im Oktober oder November) der südlichen Hemisphäre. Hierbei werden Reservoirverbindungen an Eispartikeln mithilfe von der wieder existierenden energiereichen Strahlung in aktivere halogenoxidhaltige Verbindungen umgesetzt, welche für den alljährlichen Ozonabbau verantwortlich sind [Solomon 1999].

Die deutlichere Ausprägung auf der Südhalbkugel kann auf die unterschiedliche Land- / Wasserverteilung an den jeweiligen Polarregionen zurückgeführt werden. In der nördlichen Hemisphäre ist der Arktische Ozean zirkumpolar angeordnet. Um den Südpol hingegen breitet sich der antarktische Kontinent aus. Diese Landmasse sorgt für eine Barriere durch sogenannte Polarwirbel (engl.: polar vortex), welche die Luftmasse oberhalb des Kontinents vor der warmen ozonreichen Luft aus den mittleren Breiten abschirmt. Dieses Phänomen sorgt dafür, dass im Frühjahr in der Regel die Luft über dem Südpol circa 10 K kälter ist als die über dem Nordpol.

Im Frühjahr 2011 bildete sich oberhalb des Arktischen Ozeans ebenfalls ein konstanter Polarwirbel aus, so dass es auch dort möglich war, einen hohen Abbau von stratosphärischem Ozon – ähnlich zu den Vorgängen in der Antarktis – zu beobachten [Manney et al. 2011].

Nach einer Häufung an wissenschaftlichen Berichten über die Abnahme des stratosphärischen Ozongehalts in der Antarktis [Farman 1977; Farman et al. 1985; McElroy et al. 1986] zu Beginn der 80er Jahre geriet das Thema in den Fokus der Öffentlichkeit und damit auch in die Politik. Durch das Montrealer Protokoll wurde 1987 ein Verbot von langlebigen Fluorchlorkohlenwasserstoffen (CFC – engl. chlorofluorocarbon) – die hauptsächlich als Schäum-, Treib- und Kühlmittel dienen – beschlossen. Das Minimum der frühjährlichen Ozonkonzentration der südlichen Hemisphäre wurde allerdings erst zur Jahrtausendwende erreicht. Die globale Ozonmenge erholt sich durch die Maßnahmen der Montrealer Protokolle seit etwa 1995 sehr langsam, aber kontinuierlich. Für die 15 Jahre bis 2010 konnte global ein Anstieg um 10 DU von 277 DU (engl.: Dobson unit – Gesamt ozongehalt der Atmosphäre; entspricht einer Schicht von 2,77 mm) auf 287 DU beobachtet werden. Dieser Wert liegt aber immer noch deutlich unter dem von 1980 (295 DU) [Weber et al. 2012].

Es gibt diverse Möglichkeiten, die Wechselwirkung von Spurengasen mit Eisoberflächen zu bestimmen. In diesem Arbeitskreis werden die Messungen in einem horizontal angeordnetem Strömungsreaktor (CWFTR – engl.: coated wall flow tube reactor) durchgeführt [Sokolov und Abbatt 2002; Behr et al. 2004; Behr et al. 2006; von Hessberg et al. 2008; Jedlovszky et al. 2008; Symington et al. 2010; Symington et al. 2012]. Weitere Möglichkeiten sind die Verwendung von vertikal ausgerichteten Strömungsreaktoren [Peybernes et al. 2004; Picaud et al. 2005; Petitjean et al. 2009], Untersuchungen an gefüllten Eiskolonnen [Bartels-Rausch et al. 2004; Kerbrat et al. 2010], Knudsen-Zellen [Romanias et al. 2012; Carlos-Cuellar et al. 2003], sowie volumetrische [Dominé und Rey-Hanot 2002], chromatographische [Guimbaud et al. 2003] oder spektroskopische [Bahr et al. 2006; Lasne et al. 2012; Krepelova et al. 2013] Analysemethoden. Seit geraumer Zeit gelingt es außerdem durch die stetige Steigerung der Leistung von Computern und den dazugehörigen Software-Programmen, Adsorptionsprozesse durch theoretische Rechnungen zu simulieren [Girardet und Toubin 2001; Allouche und Bahr 2006; Somnitz 2009; Darvas et al. 2012].

Zur Bestimmung von kinetischen Größen wird ein eigens für den Strömungsreaktor des Arbeitskreises erstelltes Simulationsprogramm [Behr et al. 2004; Terziyski et al. 2014] benutzt. Die Verwendung solcher Programme zu der Gewinnung von Daten ist bereits als erfolgreiche Methode etabliert [Behr et al. 2004; Bartels-Rausch et al. 2005; Cox et al. 2005].

## 2. Grundlagen

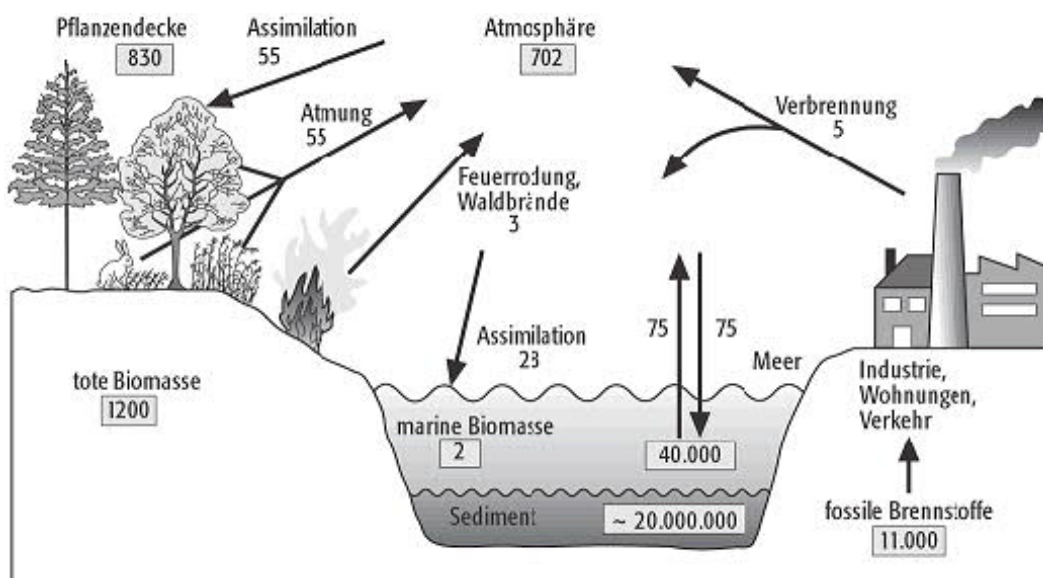
### 2.1 Atmosphärische Relevanz von Eisoberflächen und Carbonylverbindungen

Dieses Kapitel widmet sich zunächst der Einordnung und dem Vorkommen der untersuchten Kohlenstoffverbindungen. Danach wird das Adsorbens der Adsorptionsmessungen, also die Eisoberflächen, in den globalen Wasserkreislauf eingegliedert und dessen atmosphärische Relevanz verdeutlicht. Im Anschluss daran werden relevante heterogene Reaktionen an diesen Eisoberflächen besprochen.

#### 2.1.1 Kohlenstoffverbindungen

##### 2.1.1.1 Globaler Kohlenstoffkreislauf

Der Kohlenstoffzyklus ist bei der Betrachtung der globalen Klima- und Umweltentwicklung ein vielbeachteter Kreislauf. Die Lebewesen haben sich den Kohlenstoffkreislauf zu Nutzen gemacht und sind selbst ein Teil dieses Zyklus. Trotz eines relativen Gesamtvorkommens von nur 0,1 % an der Erdkruste ist der Kohlenstoff von Belang, da das komplette Leben der Erde auf ihm basiert.



**Abbildung 1:** Diagramm des Kohlenstoffkreislaufs. Angabe der Umsätze an den Pfeilen in Pg/Jahr ( 1 Pg =  $10^{15}$  g = 1 Gt) [Stolzenberger-Rodriguez 2012].

Den mit etwa 99% des gesamten Kohlenstoffs wichtigsten Speicher bildet die Lithosphäre. Hier ist eine enorme Menge des Kohlenstoffs sedimentär (überwiegend als Carbonat oder anderer organischer, elementarer Kohlenstoff) gebunden. Die Gewinnung von fossilen Brennstoffen aus der Lithosphäre zu der Produktion von annähernd 80 % der weltweit benötigten Energie ist ein bedeutender Eingriff in diesen Kreislauf. Die Flussraten von in der Erde gebundenen Substanzen in andere Sphären sind ansonsten generell sehr gering, so dass sie nicht in der schematischen Darstellung des Kreislaufs in Abbildung 1 angegeben sind [Quéré et al. 2012, Stolzenberger-Rodriguez 2012].

**Tabelle 1:** Die Verteilung von Kohlenstoff der Erde [Bliefert 2002]

<b>Bereich</b>	<b>Gesamtgehalt (in <math>10^{18}</math> mol, auf C bezogen)</b>
Sedimente (Carbonate, org. C)	2100,000
Ozeane	3,100
Land (Organischer Kohlenstoff)	0,065
Atmosphäre	0,062

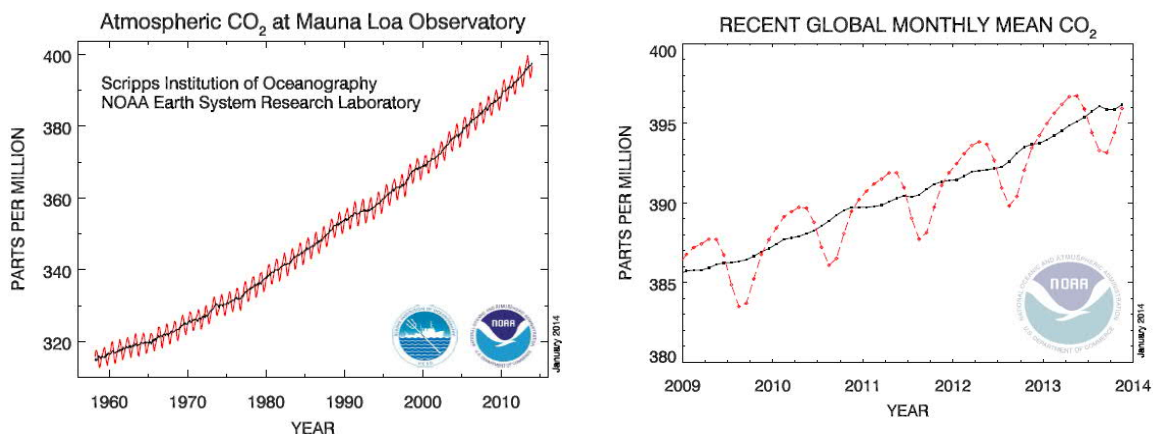
Tabelle 1 zeigt die Verteilung des Kohlenstoffs auf die verschiedenen Verbindungen der Erde. Neben den Sedimenten speichern die Ozeane eine riesige Menge an Kohlenstoff überwiegend in Form von Hydrogencarbonat  $\text{HCO}_3^-$  (94 %), das durch die Hauptreaktion von  $\text{CO}_2$  mit Wasser unter der Bildung von sauren Hydronium-Ionen entsteht. Diese in der Hydrosphäre vorliegenden Kohlenstoffverbindungen werden als anorganisch gelöster Kohlenstoff (DIC – engl.: dissolved inorganic carbon) bezeichnet. Das Tiefenwasser gilt im Allgemeinen als kohlenstoffreicher, da absterbende Organismen in Richtung Boden absinken. Ein Aufquellen dieses Tiefenwassers kann zu einer zusätzlichen Freisetzung von  $\text{CO}_2$  in die Atmosphäre führen. Diesen Kreislauf bezeichnet man als „marine biologische Pumpe“ [Zellner 2011].

Der biosphärische Zyklus wird durch die Geschwindigkeit der Photosynthese der Vegetation und der Geschwindigkeit der Mineralisation von toter Biomasse bestimmt.

#### 2.1.1.2 Kohlenstoffverbindungen in der Atmosphäre

Wenn über Austauschprozesse zwischen den einzelnen Sphären gesprochen wird, steht im Allgemeinen  $\text{CO}_2$  im Fokus dieser Untersuchungen. Neben der Lithosphäre gilt die Hydrosphäre mit den großen Ozeanen als größtes Kohlendioxidreservoir. Dort befindet sich die etwa fünfzigfache Menge im Vergleich zu dem in der Atmosphäre gebundenen Kohlenstoff. Der jährliche Austausch zwischen Meer und Atmosphäre beträgt 75 PgC/Jahr.

Vor über 50 Jahren wurden erstmals genaue und direkte Messungen des Kohlendioxidgehaltes der Luft durchgeführt, welche belegen, dass dieser Gehalt kontinuierlich ansteigt [Keeling 1958]. Seit dem Frühjahr 2014 berichten viele Messstationen auf der Nordhalbkugel – z.B. die Messstation Mauna Loa auf Hawaii – über  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen oberhalb von 400 ppmV [Dlugokencky und Tans 2014]. Messungen an Eisbohrkernen belegen diesen historischen Anstieg des klimawirksamen Gases. Durch den Anstieg der globalen  $\text{CO}_2$ -Konzentration (siehe Abbildung 2) nehmen die Ozeane auch mehr Kohlendioxid auf [Farmer und Cook 2013]. Hierdurch kommt es aktuell zu einer Übersäuerung der Ozeane, was zu einer drastischen Veränderung der Lebensbedingungen für einige Meereslebewesen führt. Nach wissenschaftlichen Messungen der  $\text{CO}_2$ -Konzentration in der Luft und in den Ozeanen [Dlugokencky und Tans 2014] ist eine durchschnittliche jährliche Steigerung des Kohlendioxidgehalts im Wasser sowie der Luft von etwa 2 ppmV (2 Volumenteile von insgesamt einer Millionen Gesamtvolumenteilen – engl.: parts per million by volume) zu beobachten. Zudem belegen Messungen der Observationsstation Mauna Loa, auf Hawaii, eine jährliche Reduktion des pH-Wertes des umgebenden Pazifischen Ozeans um  $2 \times 10^{-3}$  [Dore et al. 2009; Doney 2010].



**Abbildung 2:** Atmosphärisches Kohlendioxid in ppmV als Funktion der Zeit [Dlugokencky und Tans 2014].

Neben  $\text{CO}_2$  gibt es einige weitere wichtige organische Verbindungen mit großem Einfluss auf die Chemie der Atmosphäre.

Methan besitzt zum Beispiel ein globales Mischungsverhältnis von 1800 ppbV – die Tendenz dieses Treibhausgases ist mit rund 5 ppbV pro Jahr ebenfalls steigend – und wird überwiegend in ländlichen Gebieten durch Massentierhaltung, Reisanbau und Sümpfe



freigegeben. Der anthropogene Einfluss auf die aktuelle Methanemission wird auf etwa 70 % beziffert [Dlugokencky et al. 2011].

Der Einfluss von CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> als Klima- und Treibhausgase interessiert im Rahmen dieser Arbeit jedoch nur am Rande, da beide Gase als reaktionsträge gelten. Eine Untersuchung von anderen, ebenfalls kohlenstoffhaltigen Spurengasen ist wesentlich attraktiver und befindet sich deshalb im Fokus dieser Arbeit. Neben CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> werden alle weiteren Kohlenwasserstoffe in der Gruppe der Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe (NMHC – engl.: non methane hydrocarbons) zusammengefasst. Diese Ansammlung an kurzkettigen Kohlenstoffverbindungen kommt insgesamt auf ein durchschnittliches Mischungsverhältnis von etwa 150 ppbV und kann weiter unterteilt werden. Eine solche Untergruppierung sind die leichtflüchtigen organischen Stoffe (VOC – engl.: volatile organic compounds). Die biogene Emission von VOCs – hierbei werden hauptsächlich Monoterpene (53%) und Alkohole (28%) emittiert - überwiegt mit global etwa 1,1 Pg/Jahr von insgesamt etwa 1,3 Pg/Jahr. Neben den natürlichen, biogenen Quellen entstehen diese Substanzen ebenfalls anthropogen durch Industrie, Verkehr und Landwirtschaft. Hierbei wird ein breites Spektrum an verschiedenen Untergruppen gebildet. Alkane (34 %), Aromaten (23%) und Alkohole (13%) sind die häufigsten Vertreter dieser Gattung. Die biogenen Emissionen sind im Gegensatz zu den anthropogenen stark tages- und jahreszeitenabhängig. In den mittleren Breiten ist die Vegetation besonders auf die intensive Sonneneinstrahlung der Sommermonate angewiesen, um VOCs zu produzieren [Steinbrecher und Koopmann 2007].

Im Weiteren interessiert im Rahmen dieser Arbeit die wichtigste Untergruppierung (60%) dieser VOCs [Steinbrecher et al. 2008]. Das sind die kurzkettigen, oxidierten organischen Substanzen (OVOC – engl.: oxygenated volatile organic compounds) der Atmosphäre [Seco et al. 2007; Guenther et al. 1995]. Direkte Emissionen dieser Substanzen aus der Biosphäre konnten bislang analytisch nur schwer nachgewiesen werden und wurden über einen langen Zeitraum auf Grund ihrer geringen Konzentration als unwichtig für die Atmosphärenchemie angesehen. Kohlenstoffflüsse dieser oxidierten Spurengase werden heutzutage mit Werten zwischen 150 und 500 TgC (1 Tg = 10<sup>12</sup> g = 1 Mt) pro Jahr definiert. Die Quellen sind entweder die direkte Emission (z.B. aus der Vegetation) oder die primäre und sekundäre Bildung durch Oxidationsreaktionen in der Luft. Aktuell wird davon ausgegangen, dass diese sekundäre (photo-)chemische Bildung die Hauptquelle der OVOCs sind [Khare et al. 1999]. Als Produkte von photolytischer Spaltung und chemischer Reaktion einer breiten Palette an VOCs sind die OVOCs im Vergleich zu normalen VOCs – Lebensdauern im Bereich von einigen Stunden – deutlich stabiler. Sie besitzen auf Grund ihrer verringerten Reaktivität eine

durchschnittliche atmosphärische Lebensdauer von mehreren Tagen. Ein weiter Transport durch atmosphärische Fluktuation ist daher möglich. Auf Grund des stark hydrophilen Charakters aller Vertreter der OVOCs, was an Hand von hohen Henry-Koeffizienten zwischen  $10^{-2}$  (Ameisensäure) und  $10 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$  (Acetaldehyd) unter Standardbedingungen abgelesen werden kann [Sander 1999], ist zudem die Löslichkeit in Wolkentröpfchen sehr gut.

Von der Biosphäre emittierte OVOCs können mit Ozonmolekülen, OH-Radikalen und Stickoxiden  $\text{NO}_x$  reagieren. Ein Abbau durch Strahlung ist bei OVOCs erst durch energiereichere UV-Strahlung in der höheren Atmosphäre eine wichtige Senke.

### 2.1.1.3 Untersuchte Spurensubstanzen

#### **Ethanol**

Ethanol besitzt ein atmosphärisches Mischungsverhältnis von etwa 10 ppbV und hat eine mittlere Lebensdauer von etwa vier Tagen [Singh et al. 2004]. Wichtigste Quelle sind direkte biogene Emissionen und die sekundäre Bildung durch photochemische Oxidation (etwa 60 %) gefolgt von anthropogenen Quellen wie Industrieprozessen und dem weltweit weiter steigenden Einsatz als Bioethanol-Kraftstoff (etwa 25 %). Die Biomassenverbrennung von Kohlenwasserstoffen ist eine weitere Quelle mit geringerem Einfluss [Naik et al. 2010].

**Tabelle 2:** Ethanol-Mischungsverhältnisse an ausgewählten Orten

Bereich	Mischungsverhältnis		Quelle
	Ø [ppbV]	max. [ppbV]	
Sierra Nevada, CA, USA (38°N)	4,7	9,6	Schade und Goldstein 2001
Sao Paulo, BRA (24°S)	176,3	242,7	Nguyen et al. 2001
Osaka, JPN (35°N)	8,2	21,9	Nguyen et al. 2001
global	5	310	Nguyen et al. 2001

In den Zeiten der Ölkrise der 70er Jahre waren die USA und Brasilien führende Nationen im Einsatz von Ethanol als Biokraftstoff. Seit den 80er Jahren verstärkte Brasilien die Produktion von eigenem Bioethanol um auf dem Energiesektor autark zu sein. Durch die gigantische Zuckerrohrindustrie und damit auch Ethanolproduktion des Landes ist Brasilien zu dem größten Ethanolexporteur der Welt geworden. Im Vergleich zu anderen Großstädten der Welt ist das durchschnittliche Mischungsverhältnis von Ethanol in der Luft über Brasiliens Metropole Sao Paulo um einen Faktor von 30 erhöht (Tabelle 2, [Nguyen et al. 2001]).

Seit 2004 existiert auch in Deutschland ein Markt für Bioethanol. Trotz mittlerweile stagnierender Produktionszahlen [Bundesverband der deutschen Bioethanolwirtschaft 2014] ist Deutschland Marktführer in Europa, was die Produktion und den Verbrauch von Bioethanol betrifft. Ein weltweit ansteigender Verbrauch als Biokraftstoff wird den Gehalt an Ethanol, sowie dessen Einfluss auf die chemischen Vorgänge, in der Luft erhöhen.

Ethanol wird hauptsächlich (65 %) durch die Oxidation mit Sauerstoff und dem Hydroxylradikal in Acetaldehyd oder ähnliche Verbindungen (Reaktionsgleichung 1), sowie trockene und nasse Deposition aus der Atmosphäre entfernt.



Als ein Precursor von Peroxyacetylnitrat (PAN – engl.: peroxy acetyl nitrate; siehe Reaktionen (2) und (3)) spielt es eine wichtige Rolle für den Transport von  $\text{NO}_x$  über weite Entfernungen [Seco et al. 2007; Naik et al. 2010].

### Acetaldehyd

Acetaldehyd besitzt eine geringe Lebensdauer von nur einigen Stunden und hat atmosphären-chemisch relevante Mischungsanteile bis zu 40 ppbV. Global gesehen ist davon auszugehen, dass Acetaldehyd ubiquitär und – für Spurengase – in erheblichen Mengen anzutreffen ist (siehe Tabelle 3). Kurzkettige Aldehyde haben durch ihre karzinogenen und mutagenen Eigenschaften, sowie die Bildung von toxischen und phototoxischen Radikalen einen negativen Einfluss auf biologische Organismen.

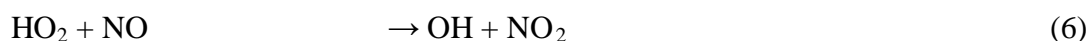
**Tabelle 3:** Acetaldehyd-Mischungsverhältnisse an ausgewählten Orten

Bereich	Mischungsverhältnis		Quelle
	Ø [ppbV]	max. [ppbV]	
Rondonia, BRA (10°S)	2,0	5,0	Kesselmeier et al. 2002
Socorro, NM, USA (34°N)	1,4	-	Villanueva-Fierro et al. 2004
Sao Paulo, BRA (24°S)	5,4	10,2	Nguyen et al. 2001
Osaka, JPN (35°N)	1,5	3,5	Nguyen et al. 2001
global	9,0	17,3	Nguyen et al. 2001

Neben der direkten Emission der Vegetation (11%), der Erzeugung bei Industrie- und Motorabgasprozessen (2%) entsteht Acetaldehyd ebenfalls hauptsächlich durch die Oxidation von anderen VOCs (60 %; hierbei besonders Ethan und Propen) [Millet et al. 2010]. Deutlich

zu erkennen ist dies an IR-Messdaten von Satelliten [Wittrock et al. 2006; Zellner 2011], die ein erhöhtes Vorkommen von Aldehyden in Gebieten mit hoher VOC-Dichte (Regenwälder Südamerikas, Afrikas und Indonesiens) aufweisen.

Acetaldehyd wird aus der Luft durch Photolyse und die Reaktion mit OH-Radikalen entfernt, was zu einer Bildung von photochemischen Oxidationsmitteln wie PAN ( $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2$ ; durch Gleichung 2 und 3) und Ozon führt. Der photolytische Reaktionsweg führt zu einer vermehrten Bildung von weiteren OH-Radikalen (Gleichungen 4-6), was bedeutet, dass Acetaldehyd eine wichtige Quelle für freie Radikale ist [Seco 2007].



## **Organische Säuren**

Organische Säuren sind als Zwischenprodukte der Photooxidation von Kohlenwasserstoffen im Vergleich zu anderen OVOCs relativ unreaktiv und allgegenwärtig zu beobachten. Trockene und nasse Deposition sind daher die Hauptsinken [Chebbi und Carlier 1996]. Ihre Aufenthaltszeiten in der Atmosphäre können eine Woche deutlich übersteigen und sind stark von der Niederschlagsbildung bestimmt. Beide Säuren werden durch ihre hohen Henry-Koeffizienten [Sander 1999] daher häufig in Nebel-, Wolken- und Regenwasser sowie in Schnee und Eis gefunden. Ameisensäure erreicht atmosphärische Mischungsverhältnisse bis zu 40 ppbV, während die Essigsäure als schwereres Homologes etwa halb so oft beobachtet wird.

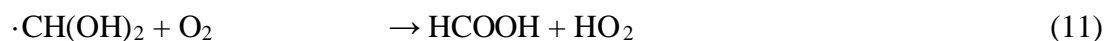
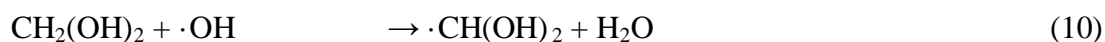
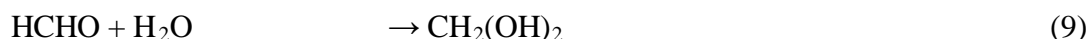
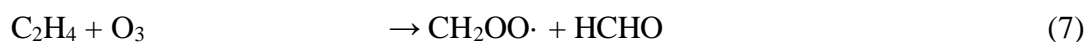
VOC-Emissionen sind die Hauptquelle beider organischer Säuren, und somit kommt es zu einer saisonalen Verteilung der atmosphärischen Konzentrationen. Die Bildung erfolgt entweder durch die direkte Emission aus der Biosphäre oder indirekt durch die sekundäre Oxidation von NMHC-Verbindungen. Hauptvorläufer der indirekten Bildung sind dabei Kohlenwasserstoffe (wie zum Beispiel Alkene, Aldehyde, Isoprene oder Terpene) und ihre photochemischen Degradationsprodukte.

Wie bereits weiter oben erwähnt, ist die nasse oder trockene Deposition dieser Säuren ihre Hauptsenke. Durch die Reduktion von anthropogenen Schwefelgasemissionen wird der saure Anteil des Regens, besonders in den Tropen und Subtropen, hauptsächlich durch diese beiden organische Säuren bestimmt. Khare et al. bezifferten diesen Wert bereits 1999 auf etwa 60% [Khare et al. 1999].

**Tabelle 4:** Mischungsverhältnisse organischer Säuren an ausgewählten Orten

Bereich	Mischungsverhältnis		Quelle
	Ø [ppbV]	max. [ppbV]	
Ameisensäure			
Rondonia, BRA (10°S)	8,0	17,0	Kesselmeier et al. 2002
Sao Paulo, BRA (24°S)	4,4	-	Souza et al. 1999
Gopalpura, IND (27° N)	1,7	4,4	Khare et al. 1999
USA (30°N-40°N, bewaldet)	1,8	2,5	Villanueva-Fierro et al. 2004
USA (30°N-40°N, bevölkert)	5,5	9,3	Villanueva-Fierro et al. 2004
global	6,0	40,0	Chebby und Carlier 1996
Essigsäure			
Rondonia, BRA (10°S)	3,8	12,0	Kesselmeier et al. 2002
Sao Paulo, BRA (24°S)	3,7	-	Souza et al. 1999
Gopalpura, IND (27° N)	1,6	4,0	Khare et al. 1999
USA (30°N-40°N, bewaldet)	2,3	2,6	Villanueva-Fierro et al. 2004
USA (30°N-40°N, bevölkert)	6,3	8,8	Villanueva-Fierro et al. 2004
global	4,0	20,0	Chebby und Carlier 1996

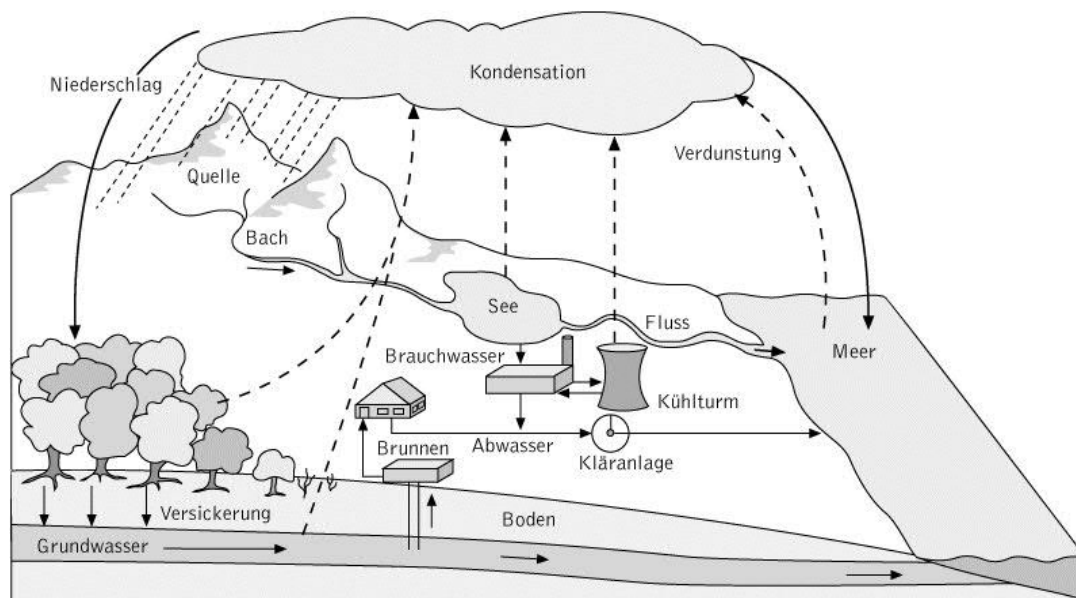
Die Reaktionen 7-8 zeigen die Ozonolyse von Ameisensäure aus Olefinen und die Reaktionen 9-11 erklären die Bildung von Ameisensäure in bzw. an Wolkentropfen durch darin gelösten Formaldehyd mit Hydroxylradikalen. Die Emissionen durch Böden, die Verbrennung von Biomasse und den direkten Ausstoß der organischen Säuren durch die Energieerzeugung oder die Industrie sind hingegen eher von untergeordneter Bedeutung [Kippenberger 2012].



## 2.1.2 Wasser

### 2.1.2.1 Globaler hydrologischer Zyklus

Der Ursprung des Lebens auf der Erde beruht neben dem Sauerstoff auf Wasser. Wasser ist die häufigste chemische Verbindung unseres Klimasystems. Schematisch stellt Abbildung 3 den globalen Wasserkreislauf dar. Auf Grund der im Erdsystem vorherrschenden Temperaturen ist die Koexistenz aller Aggregatzustände (fest, flüssig und gasförmig) zu beobachten. Die Erde ist damit der einzige Planet im Sonnensystem mit diesen Voraussetzungen [Kappas 2009].



**Abbildung 3:** Darstellung des globalen Wasserkreislaufs [Kompaktlexikon 2010].

Etwa 70 % des Planeten sind durch die gigantischen Ozeane der Welt von Wasserflächen bedeckt.  $\text{H}_2\text{O}$  besitzt ein Gesamtvolumen von etwa  $1,4 \times 10^{18} \text{ m}^3$  Wasser. Hiervon sind etwa 3,5 % Süßwasser, während der weitaus größte Teil auf das Salzwasser der Ozeane und Meere entfällt. Der Wasserkreislauf wird vor allem durch die Sonnenstrahlung in Gang gehalten. Qualitativ lässt er sich folgendermaßen beschreiben:

Das Wasser aus freien Wasserflächen (z.B. Bächen, Seen und Flüssen) und den Ozeanen, aber auch vom Erdboden und von Bäumen oder Pflanzen verdunstet in die Atmosphäre und kann dort über weite Strecken transportiert werden, da es eine weltweit gemittelte „lange“ Lebensdauer von rund 10 Tagen besitzt [Kappas 2009]. Durch eine Abkühlung in höheren troposphärischen Luftschichten (Kapitel 2.1.2.2) erfolgt eine Kondensation des Wasserdampfes. Es bilden sich Wolken, die bereits aus sehr kleinen Wassertröpfchen bestehen.

Wenn die Tropfen eine Größe von einigen mm erreicht haben, kann das Wasser als Niederschlag zurück auf die Erde gelangen. Der Niederschlag erfolgt hierbei entweder direkt ins Meer oder gelangt über Umwege wieder dorthin. Diese Umwege sind das Versickern des Wassers im Boden, wo es zum Grundwasser gelangt, welches sich unterirdisch den Weg zum Meer bahnt oder das Abfließen an der Erdoberfläche durch dort vorhandene Wasserwege [Bliefert 2002, Kompaktlexikon 2010].

Weitere Quellen für die Emission von Wasserdampf in die Atmosphäre sind anthropogenen Ursprungs. Hierzu zählt die Verbrennung von fossilen Brennstoffen, die aber von deutlich untergeordneter Bedeutung im Vergleich zu dem natürlichen Wasserkreislauf sind. Auch der Anteil der Biosphäre ist vernachlässigbar. Eine ausführliche Aufstellung über die Wasserreservoirs der Erde gibt Tabelle 5.

**Tabelle 5:** Die Wasservorräte der Erde - insgesamt  $1409 \times 10^6 \text{ km}^3$  [Bliefert 2002]

<b>Bereich der Hydrosphäre</b>	<b>Wasservolumen (in <math>10^6 \text{ km}^3</math>)</b>
Weltmeere	1370,0000
Eis und Schnee (Polarkappen u.a.)	29,0000
Grundwasser	9,5000
Oberflächenwasser (Seen, Flüsse u.a.)	0,1300
Atmosphäre	0,0130
Biosphäre	0,0006

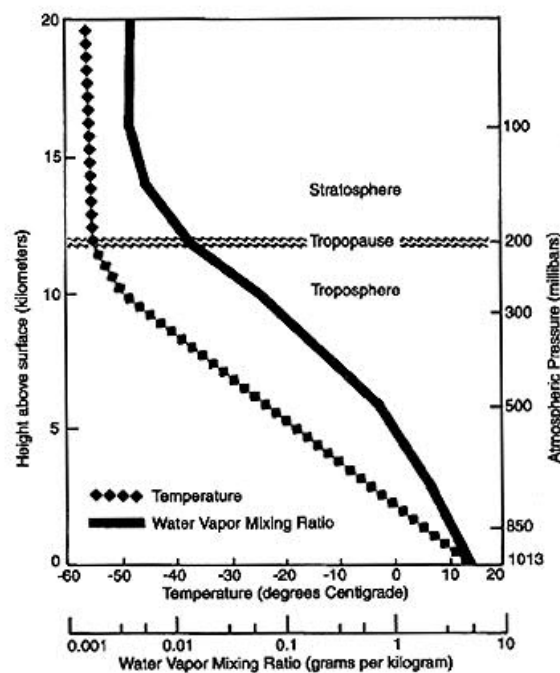
#### 2.1.2.2 Wasser in der Atmosphäre

Im Bezug auf den gesamten Wassergehalt des Planeten zeigt Tabelle 5, dass sich mit etwa  $10^{13} \text{ m}^3$  nur ein verschwindet geringer Anteil in der Atmosphäre befindet. Zur Einordnung dieser Größe muss allerdings auch gesagt werden, dass die global zirkulierende Menge an Wasser etwa 2500 Mal so groß wie die des vorher besprochenen Kohlenstoffzyklus [Zellner 2011]. Bei einer Lebensdauer von 10 Tagen gehört das Wasser, das zu 99% als Wasserdampf vorliegt, zu den langlebigeren Spurengasen. Als Durchschnittswert über die gesamte Atmosphäre findet sich eine Konzentration von etwa 9 ppmV – das entspricht einem Volumenanteil von nur 0,001% [Bliefert 2002].

Trotz dieser „geringen“ Menge ist die Rolle des atmosphärischen Wasserdampfs auf den Wasserkreislauf, als Treibhausgas, die gesamte atmosphärische Chemie sowie die Strahlungsbilanz der Erde enorm wichtig. Wasser gilt mit einem Beitrag von mehr als 60 %

zum natürlichen Treibhauseffekt, der das Leben auf der Erde erst ermöglicht, als das wichtigste Treibhausgas überhaupt. Es schützt den Planeten vor starken Temperaturschwankungen in Form von Wolken, die – abhängig von Aussehen und Höhe – neben den wärmenden auch kühlende Eigenschaften aufweisen können [Zellner 2011].

Durch den Klimawandel steigen nachweislich die Temperatur der Erdoberfläche und der Ozeane. Das führt zu einer Erhöhung der Evaporationsraten von Ozean- und Bodenoberflächen und zu einem Anstieg der atmosphärischen Wasserdampfkonzentration [Solomon et al. 2010].



**Abbildung 4:** Wasser-Mischungsverhältnis als Funktion der Höhe [Elliott und Gaffen 1995].

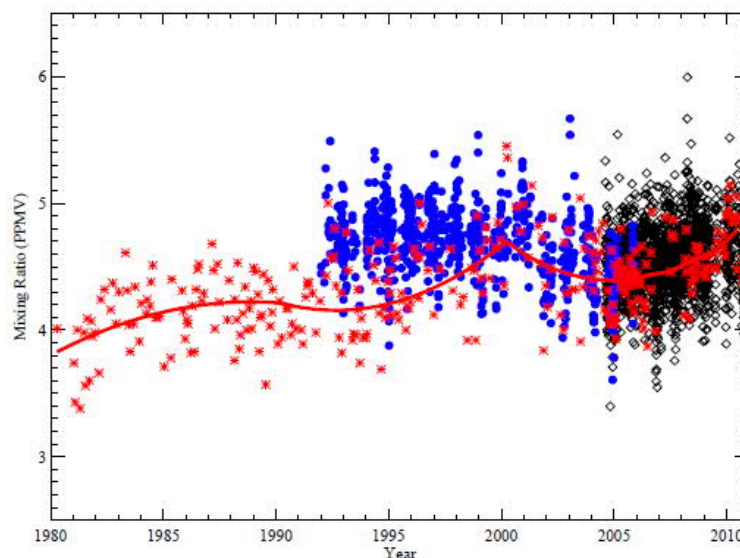
Der höchste Anteil an Wasserdampf wird, wie zu erwarten, in der unteren Troposphäre beobachtet (Abbildung 4). Dort kann feuchte Luft durchaus aus bis zu 7 Vol% Wasser bestehen. Wenn diese feuchten Luftpakete aufsteigen, kühlen sie in der Regel adiabatisch durch Expansion ab, und es kommt zu einer Reduktion des Wassergehaltes entweder durch homogene oder heterogene Kondensation. Die homogene Kondensation beschreibt ausschließlich die Koagulation von Wasserdampfmolekülen, während die heterogene Kondensation an so genannten Kondensationskeimen (CCN – engl.: cloud condensation nuclei) stattfindet. Diese Aerosolpartikel sind größer als  $0,1 \mu\text{m}$  und im Allgemeinen die Hauptquelle für eine Wolkenbildung, da im Gegensatz zu der homogenen Kondensation nur geringe Übersättigungen notwendig sind [Kappas 2009]. Die Entwicklung einer Wolke wird



durch zahlreiche dynamische, strahlungs- und mikrophysikalische Prozesse beeinflusst. Satellitenerkundungen belegen, dass etwa 70% des Planeten durchgehend mit Wolken bedeckt sind. Die Verteilung ist hierbei jedoch alles andere als homogen. Während die Wüstenregionen der nördlichen bzw. südlichen Wendekreise eine sehr geringe Wolkenhäufigkeit besitzen, ist das Wolkenvorkommen in Äquatornähe und ab den gemäßigten Breiten polwärts deutlich erhöht [Staubenrauch 2013].

Durch Koaleszenz können kleine Wolkentröpfchen ihre Durchmesser vergrößern. Falls die Partikel eine gewisse Größe überschreiten – in der Regel müssen Radien zwischen 0,1 und 10  $\mu\text{m}$  erreicht werden – können sie in Form von Niederschlag (z.B. Regentropfen, Schneeflocken oder auch als Hagelkörner) zurück an die Erdoberfläche gelangen. Falls die Eisphase bei dem Wolkenwachstum (Mischwolken) eine Rolle spielt, kann dies durch den Bergeron-Findeisen-Prozess [Lohmann und Feichter 2005] beschrieben werden. Der Niederschlag ist eine interessante und bedeutende Klimavariablen, die durch die Verteilung von Feuchtigkeit und das Vorkommen von Aerosolpartikeln beeinflusst werden kann [Pruppacher et al. 1998].

Um in die Stratosphäre zu gelangen, müssen die wasserhaltigen Luftpakete die kalte Barriere der Tropopause ohne Kondensation überstehen. Die längste kontinuierliche Messreihe von Wasserdampf in der Stratosphäre datiert zurück aus dem Jahr 1980 und wurde über Boulder, Colorado (USA) aufgenommen. Hierbei werden je nach Höhe unterschiedliche Werte zwischen 3 und 6 ppmV beobachtet. Abbildung 5 zeigt die Auftragung des Wasserdampfgehalts als Funktion der Zeit bei einem Umgebungsdruck von 46 hPa seit 1980.



**Abbildung 5:** Mischungsverhältnis von Wasserdampf in der unteren Stratosphäre (46 hPa) über Boulder (40°N) [Hurst et al. 2011].

Das Aufsteigen von Luftpaketen in diese Höhen kann durch eine feuchte Übersättigung von möglichst kondensationskeimfreier Luft geschehen. Die Oxidation von Wasserstoff und Methan, schneller vertikaler Transport von Luftschichten bei Unwettern, die Brewer-Dobson Zirkulation (BDC – engl.: brewer-dobson circulation) und Kondensationsstreifen von Flugzeugen sind weitere Quellen der Entstehung von Wasser in der unteren Stratosphäre [Schiller et al. 2009, Ravishankara 2012].

Die Brewer-Dobson Zirkulation beschreibt den Luftmassentransport in die Stratosphäre. Hierbei gelangen aufsteigende, wasserstoff-, methan- und wasserreiche Luftmassen über der innertropischen Konvergenzzone (ITC – engl.: inner tropical convergence) am Äquator in Richtung der Pole. Die Auswirkungen des Klimawandels auf diesen Transport sind eine aktuell wichtige und breit diskutierte Aufgabenstellung der Atmosphärenchemie [Solomon et al. 2010, Anderson et al. 2012].

Gerade der Konzentrationsanstieg durch die erhöhte Freisetzung des klimawirksamen Gases  $\text{CH}_4$  könnte in Zukunft für einen weiteren Anstieg der Wasser(dampf)konzentration in der Stratosphäre sorgen.

Die Konzentration von Wasser nimmt in der oberen Stratosphäre, der Mesosphäre sowie der Thermosphäre weiter kontinuierlich ab; dessen Einfluss auf photolytische Reaktionen, wie die Erzeugung von Sauerstoff- und Wasserstoffatomen, ist in diesen Schichten jedoch immer noch gegeben.

### 2.1.2.3 Eisoberflächen in der Atmosphäre

Eisoberflächen werden in der Atmosphäre häufig in Form von Eiskristallwolken beobachtet. Je nach vorherrschender Temperatur können Wolken entweder aus flüssigem (bzw. unterkühltem) Wasser, Eis oder einer Mischung aus beidem (engl.: mixed phase clouds) bestehen. Oberhalb von 273,15 K bestehen Wolken in jedem Fall ausschließlich aus Wasser. Unter 235 K sind uneingeschränkt Eispartikel zu beobachten. Im Grenzbereich zwischen beiden Temperaturen kann entweder eine der beiden Phasen vorliegen oder es existiert eine hybridische Zusammensetzung [Koop et al. 2000].

Eiswolken sind bei jeder geographischen Breite anzufinden. Selbst über den wärmeren Tropen können sie gesichtet werden, da Wolken dort wesentlich höher aufsteigen als an anderen Breiten. Das Vorkommen von Eisoberflächen ist also auf Grund der Temperaturbedingungen normalerweise auf die UT/LS-Region beschränkt.

Neben den bereits im vorigen Abschnitt erwähnten natürlichen Quellen für Eis in dieser Grenzschicht (Brewer-Dobson Zirkulation, Oxidation von  $H_2$  oder  $CH_4$ , schnellem vertikalen Austausch von Luftschichten), gehört die Luftfahrt zu der bedeutendsten anthropogenen Quelle für Eis in der Atmosphäre. Der internationale Flugverkehr wird überwiegend in einer Höhe von etwa 10 km durchgeführt, und das weltweite Fluggastaufkommen hat sich nach dem Luftverkehrsbericht des DLR zwischen 1998 und 2012 fast verdoppelt (63 Mio. gegenüber 102 Mio. Passagiere) [Berster et al. 2013]. Bei der Verbrennung von Kerosintreibstoffen entsteht neben Kohlendioxid ( $CO_2$ ) und Stickoxiden ( $NO_x$ ) auch Wasserdampf. Durch die geringe Temperatur resublimiert der Wasserdampf unverzüglich zu Eiskristallen. Durch Anlagerung weiterer Wasserteilchen können die Eiskristalle, den Umgebungsbedingungen entsprechend, so groß werden, dass sie das einfallende Licht streuen und damit als Kondensationsstreifen (Abk. i. engl.: contrails / condensation trails) sichtbar sind.

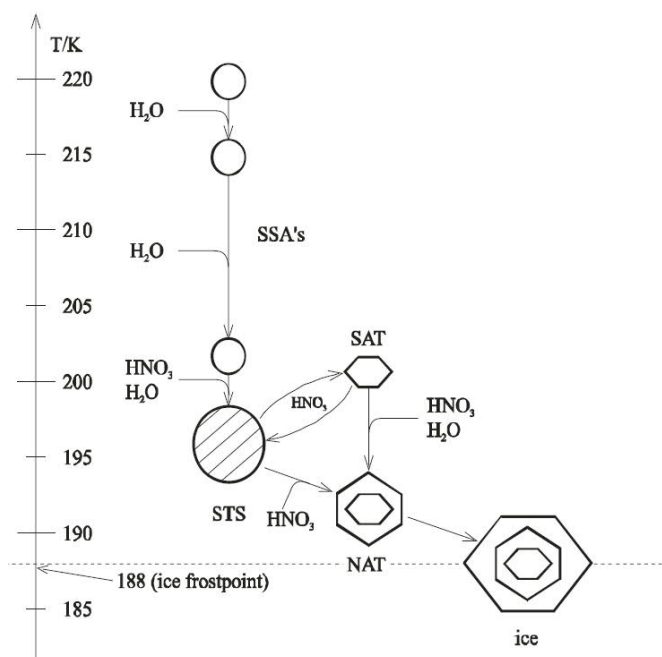
Typischerweise sind die durch Luftfahrt entstehenden Eiskristalle kleiner als bei Zirruswolken [Frömming 2011] und haben damit einen anderen Einfluss auf die Strahlungsbilanz [Burkhardt und Kärcher 2011]. Die Emission von Aerosolpartikeln (CCN) der Flugzeuge kann ebenfalls zu einer erhöhten Wolkenbildung in der UT/LS – Region führen. Die Eisoberflächen von Zirruswolken und contrails reflektieren mehr als 30 % der einfallenden Sonnenstrahlung und wirken somit generell abkühlend auf die Oberflächentemperatur ein.

Der vertikale Austausch von Luftmassen zwischen Tropo- und Stratosphäre ist auf Grund der Veränderung des Temperaturgradienten in der Tropopause erschwert. Im Allgemeinen gelangen somit nur äußerst langlebige Substanzen mit Lebensdauern ab 6 Monaten, wie die in der Einleitung bereits diskutierten CFCs, in die Stratosphäre.

In der mittleren polaren Stratosphäre (zwischen 20 und 25 km Höhe) ist der Wasserdampfgehalt in der Regel sehr gering, so dass sich dort selten gewöhnliche „Wasserwolken“ bilden können. Der Großteil der polaren Stratosphärenwolken (PSCs) ist daher ein Konglomerat aus verschiedenen Substanzen. Neben Eis enthalten diese PSCs in der Regel noch Salpeter- und Schwefelsäurepartikel [Ravishankara und Hanson 1996, Peter und Grooß 2012]. Die Bildung von polaren Stratosphärenwolken erfordert zudem Temperaturen um 200 K (etwa  $-75^\circ C$ ), welche nur unter besonderen Bedingungen erreicht werden können.

Das Fundament der PSCs bildet das global ubiquitäre flüssige Schwefelsäureaerosol (SAA – engl.: sulphuric acid aerosol) der unteren Stratosphäre. Es entstammt der Oxidation von Schwefeldioxid ( $SO_2$ ). Nach der Reduktion der  $SO_2$ -Emissionen aus Kohlekraftwerken durch

die in den entwickelten Industriestaaten überwiegend gesetzlich vorgeschriebene Rauchgasentschwefelung (Deutschland seit 1974) sind die Hauptquellen für  $\text{SO}_2$ . Vulkanausbrüche (zum Beispiel Eyjafjallajökull 2010 oder Pinatubo 1991) und die Oxidation von anderen schwefelhaltigen Substanzen, wie COS. Durch die stark hygroskopischen Eigenschaften des SAAs absorbieren diese Partikel mit der Zeit den in der Umgebung vorhandenen Wasserdampf. Unterhalb von 200 K kann auch Salpetersäure auf die SAAs kondensieren. Es entsteht eine gesättigte Lösung (STS – engl.: saturated ternary solution). Durch eine Verringerung des  $\text{HNO}_3$ -Gehalts entstehen aus der STS Schwefelsäure-Wasser-Mischkristalle (SAT – engl.: sulphuric acid tetrahydrate,  $\text{H}_2\text{SO}_4 \times 4 \text{H}_2\text{O}$ ). Salpetersäure-Wasser-Mischkristalle (NAT – engl.: nitric acid trihydrate,  $\text{HNO}_3 \times 3 \text{H}_2\text{O}$ ) können sowohl aus STS als auch aus SAT durch die weitere Kondensation von  $\text{HNO}_3$  bei noch tieferen Temperaturen (um etwa 190 K) erzeugt werden. Unterhalb des Frostpunktes von Eis bei 188 K, der bei kalten polaren Winternächten erreicht werden kann, resublimiert restlicher Wasserdampf auf diese Partikel [Zondlo et al. 2000, Zellner 1999]. Dieser Entstehungsmechanismus ist in Abbildung 6 schematisch dargestellt.

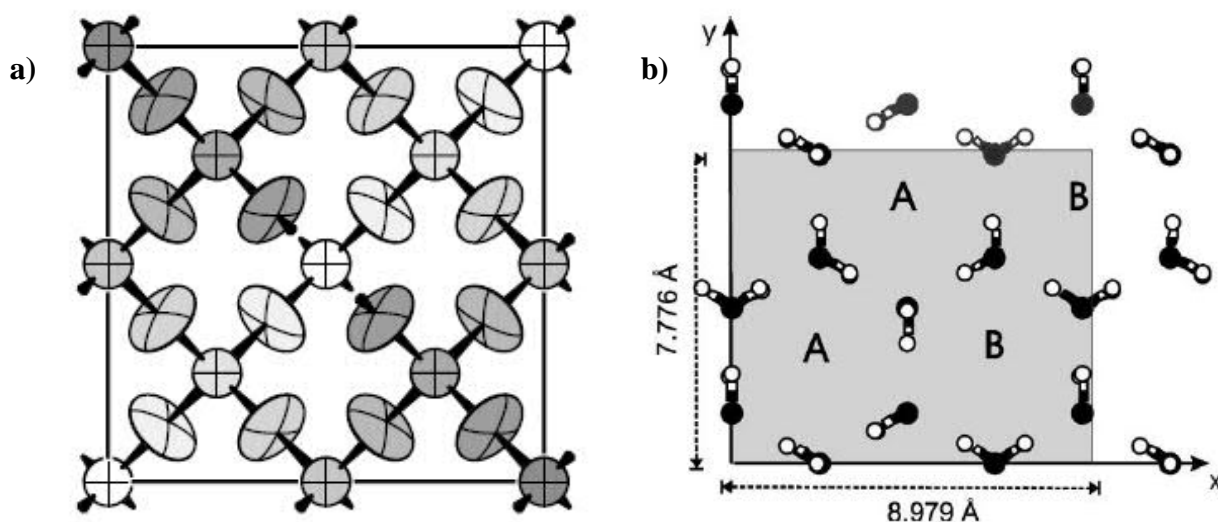


**Abbildung 6:** Die Bildung von Eispartikeln in der polaren Stratosphäre [Zellner 2007].

Die polaren Stratosphärenwolken werden nach ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften in zwei Hauptkategorien unterteilt. Typ I PSCs bilden sich bei Temperaturen unterhalb von 195 K unter typischen stratosphärischen Bedingungen und bestehen hauptsächlich aus  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{HNO}_3$  – entweder in kristalliner (Typ Ia, in Abbildung 6, NAT)

oder flüssiger Phase (Typ Ib, in Abbildung 6, STS). Typ II PSCs bestehen hingegen aus kristallinen Eiskpartikeln, die sich unterhalb des stratosphärischen Frostpunktes (188 K) ausbilden. Diese Typ II PSCs existieren regelmäßig im antarktischen Winter und sind die bestimmende Oberfläche für die Aktivierung der Halogenverbindungen im Frühjahr.

Generell wird davon ausgegangen, dass die Entstehung von Eiskristallen in der Stratosphäre auf der Bildung von thermodynamisch bevorzugten hexagonalen Eiskristallen beruht [Pruppacher 1998]. Allerdings gibt es auch einige Berichte über die Existenz der metastabilen, kristallinen kubischen Eismodifikation unter atmosphärischen Bedingungen [Whalley 1981; Riikonen et al. 2000; Murray et al. 2005; Murray et al. 2010]. Falls wirklich eine signifikante Fraktion des kubischen Eises bestehen sollte, würden die mikrophysikalischen Eigenschaften von PSCs und hohen Zirruswolken merklich verändert werden. Als kinetisch bevorzugte Phase besitzt das kubische Eis  $I_c$  einen höheren Dampfdruck und eine geringere Nukleationsbarriere [Kobayashi und Kuroda 1987; Bartels-Rausch et al. 2012] als das hexagonale Eis  $I_h$ . Die idealisierte Struktur von  $I_c$  ist vergleichbar mit der  $\beta$ -Cristobalit-Struktur (Abbildung 7a). Normalerweise kristallisiert Eis im Tridymit-Typ, wobei die Sauerstoffatome die Si-Lagen des Tridymits einnehmen, während sich die Wasserstoffatome zwischen je zwei O-Atomen befinden [Müller 2008].



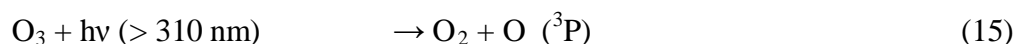
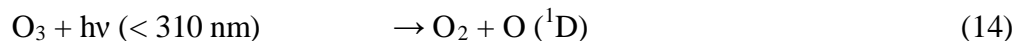
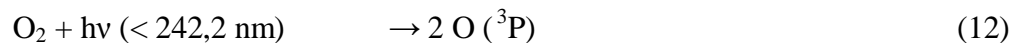
**Abbildung 7:** a)  $\beta$ -Cristobalit-Elementarzelle des kubischen Eises. Die großen Ellipsoide zeigen die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Wasserstoff-Atome – die kleineren Ellipsen repräsentieren die O-Atome [Müller 2008]. b) Perfekte hexagonale Eisgeometrie bei 0 K [Girardet und Toubin 2001].

Unter besonderen Bedingungen könnte das zu einer verstärkten Dehydrierung der Stratosphäre führen, sowie eine breitere Partikelgrößenverteilung erklären [Murphy 2003].

Laborstudien berichten zudem von einer langsamen Transformation von kubischem zu hexagonalem Eis in der Größenordnung von mehreren Minuten bei Temperaturen um 200 K [Dowell und Rinfret 1960; Keyser und Leu 1993; Behr et al. 2006].

### **2.1.3 Heterogene Reaktionen an Eisoberflächen**

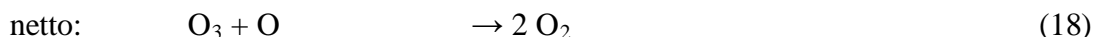
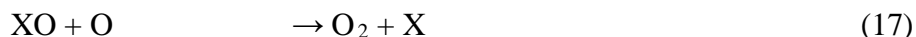
Heterogene Reaktionen an Eisoberflächen spielen bei dem jährlich auftretenden Ozonabbau in der Antarktis eine wichtige Rolle. Der Großteil des Ozons (90 %) befindet sich in der Stratosphäre. Diese Ansammlung des Ozons wird als die Ozonschicht bezeichnet. In diesen Höhen wird das Ozon gemäß Formel 12 und 13 gebildet. Energiereiche Strahlung (Wellenlänge  $\lambda < 242,4$  nm) führt zu der photolytischen Spaltung von molekularem Sauerstoff ( $O_2$ ) zu atomarem Sauerstoff (O). Durch die Reaktion von atomarem mit molekularem Sauerstoff in Anwesenheit eines weiteren Stoßpartners (meist  $N_2$  oder  $O_2$ ) entsteht Ozon. Der photolytische Abbau des Ozons erfolgt nach (Gleichung 14 und 15). Bei Wellenlängen unterhalb von 310 nm wird molekularer Sauerstoff und ein elektronisch angeregtes Sauerstoffatom ( $^1D$ ) gebildet, während langwelligere Strahlung zu der Erzeugung von Sauerstoffatomen im Grundzustand ( $^3P$ ) führt.



Bereits in den 30er Jahren wurde dieser Zyklus, der auf einer reinen Sauerstoffatmosphäre beruht, von Sydney Chapman postuliert und nach ihm benannt [Chapman 1930]. Mithilfe von bekannten thermodynamischen und kinetischen Konstanten für die Chapman-Reaktionen lässt sich das Maximum bei einer Höhe von etwa 30 km qualitativ gut beschreiben. Quantitativ liegt der Ozongehalt jedoch etwa um einen Faktor 2 unter den Werten des Chapman-Mechanismus. Dieser Unterschied lässt sich nicht allein durch Transportprozesse erklären. Weitere chemische Reaktionen sind dafür verantwortlich. Die anderen Hauptkomponenten der Atmosphäre sind zu reaktionsträge, so dass für den zusätzlichen Ozonabbau ausschließlich Spurensubstanzen in Frage kommen [Bliefert 2002].

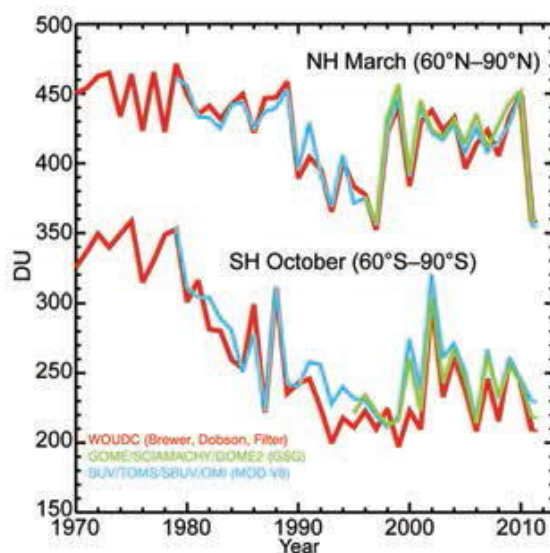
Diese Reaktionszyklen werden durch Radikalmoleküle und –atome ( $X = \text{H}\cdot, \text{OH}\cdot, \text{NO}\cdot, \text{Cl}\cdot, \text{Br}\cdot, \text{I}\cdot$ ) katalysiert. Die Moleküle bzw. Atome entstehen auf natürlichem Wege durch die Photolyse von Wasserdampf, Stickoxiden, Alkylhalogenen oder CFCs.

Die katalytischen Abbaureaktionen sind durch die Gleichungen 16-18 gegeben:



Dieser katalytische Abbauzyklus wurde erstmals 1975 von F.S. Rowland und J. Molina für den  $\text{ClO}_x$ -Mechanismus ( $X = \text{Cl}$ ,  $\text{XO} = \text{ClO}$ ) beschrieben [Rowland und Molina 1975]. Zusammen mit Paul Crutzen erhielten sie unter Anderem für diese Entdeckung den Chemie-Nobelpreis im Jahre 1995.

Die mittlere globale Gesamtozonkonzentration, die in Dobson-Einheiten (DU – engl.: Dobson units) angegeben wird, ist seit Mitte der 90er Jahre konstant auf einem Wert von 285 DU. Von Interesse sind bei der Betrachtung der Ozonkonzentration die jährlichen Variationen über der südlichen bzw. nördlichen Polarregion ( $60^\circ \text{S/N} - 90^\circ \text{S/N}$ ), die Abbildung 8 zeigt.

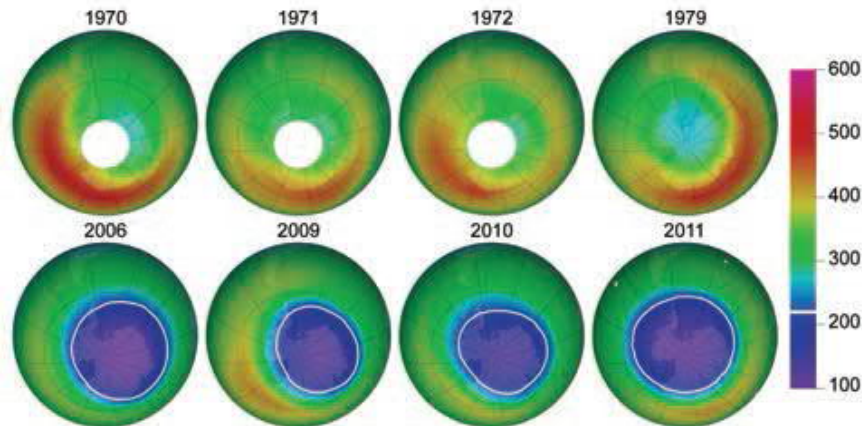


**Abbildung 8:** Mittlere Ozonwerte beider Hemisphären zwischen  $60^\circ$  und  $90^\circ$  im Zeitraum zwischen 1970 und 2011 [Weber et al. 2012].

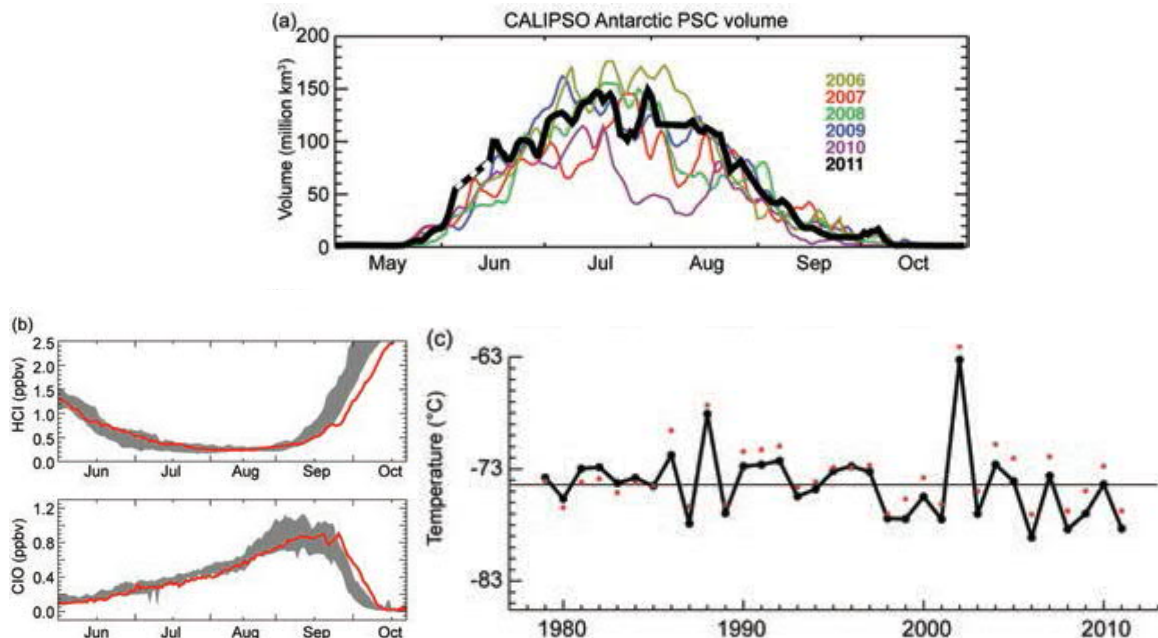
Über beiden Polen ist eine Abnahme der Ozonkonzentration zwischen dem Beginn der 80er Jahre bis Mitte der 90er Jahre zu erkennen. Die scheinbare Erholung der Werte in der

nördlichen Hemisphäre wurde durch die Ausbildung eines starken Polarwirbels und die Entstehung von PSCs bei vergleichbaren Temperaturen zum Südpol, im Frühjahr 2011 gestoppt.

Abbildung 9 zeigt die Entwicklung von hohen antarktischen Ozonwerten vor 1980 zu dem „Ozonloch“ der Jahrtausendwende bis heute. Von einem deutlichen Wachstum der Ozonschicht im antarktischen Frühling kann noch nicht gesprochen werden.



**Abbildung 9:** Veränderung des antarktischen Ozonlochs im Zeitraum 1970-2011. 2011 besitzt mit einer Fläche von 24 700 km<sup>2</sup> das siebtgrößte Ozonloch seit Beginn der Aufzeichnungen [Newman et al. 2012]. 2006 ist mit 26 600 km<sup>2</sup> bislang das „Rekordjahr“.

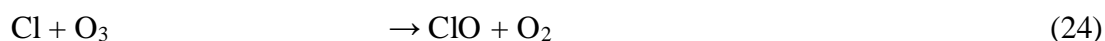
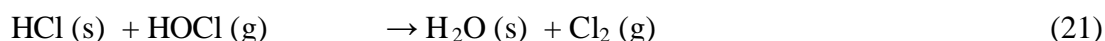
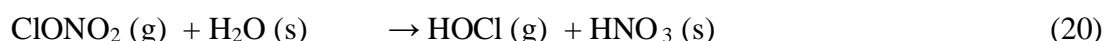


**Abbildung 10:** Darstellung des **a)** PSC-Volumens als Funktion der Jahreszeit über dem Südpol in verschiedenen Jahren, **b)** der Konzentration von nichtreaktivem HCl bzw. reaktivem ClO ebenfalls als Funktion der Jahreszeit sowie **c)** die mittlere Septembertemperatur bei 50 hPa im Zeitraum von 1979 -2011 [Weber et al. 2012].



Auch das Volumen an polaren Stratosphärenwolken (Abbildung 10 a) zeigt auf Grund der konstant niedrigen antarktischen Frühjahrstemperaturen (Abbildung 10 c) und dem konstanten Wasserdampfgehalt in der UT/LS keine großen Variabilitäten. Abbildung 10 b) verdeutlicht die Transformation von Reservoirverbindungen wie HCl in aktive, Ozon abbauende Substanzen wie Chlormonoxid.

Die diskutierte Bildung von ozonzerstörendem ClO aus den Reservoirsubstanzen HCl und Chlornitrat ClONO<sub>2</sub> läuft nach den Formeln 19-27 an polaren Stratosphärenwolken ab. Ein Minimum der HCl-Konzentration hat ein Maximum der ClO-Konzentration zur Folge. Hierbei befinden sich die mit einem (s) gekennzeichneten Substanzen auf der Oberfläche der polaren Stratosphärenwolken, während die Verbindungen, die aus der Gasphase kommen bzw. in diese entlassen werden, mit dem Zusatz (g) versehen sind.



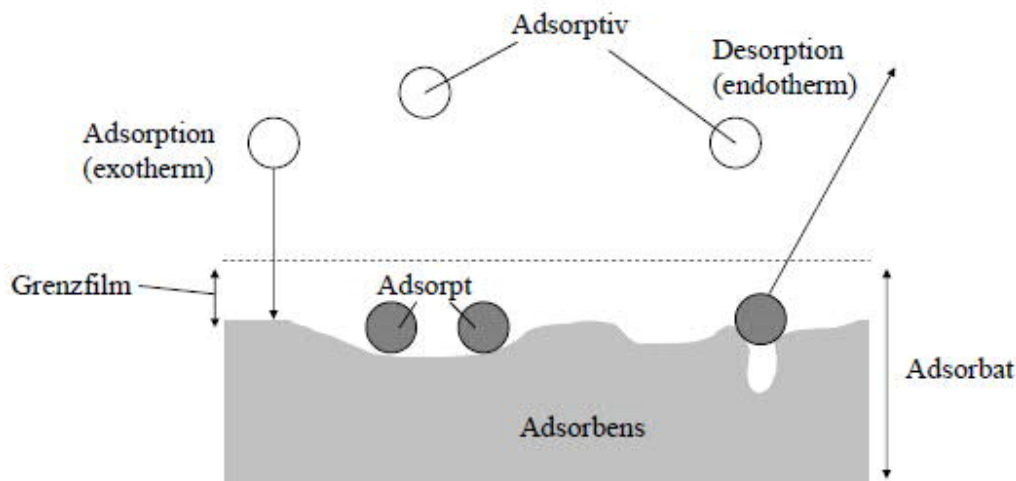
Nach Rückkehr des Sonnenlichtes laufen nun die einfachen photodissoziativen Reaktionen 22, 23 und 26 ab. Diese führen zu der Freisetzung von in ausreichenden Mengen vorhandenen hochreaktiven Substanzen wie Cl und ClO und initiieren somit den katalytischen Abbau von Ozon (z.B. durch die Reaktion 24).

## 2.2 Laboruntersuchungen der Adsorption an Eisoberflächen

In diesem Kapitel werden die Grundlagen der Laboruntersuchungen der Adsorption an Eisoberflächen besprochen. Zunächst wird der Fokus auf der Beschreibung des Strömungsreaktors liegen, bevor die Modellierung des Reaktors beschrieben wird. Diese wird benötigt, um neben den thermodynamischen Daten auch eine Aussage über die kinetischen Konstanten der Adsorptionsprozesse zu treffen. Abschließend wird noch knapp auf die theoretischen Grundlagen der Strukturuntersuchungen der Eisoberfläche eingegangen.

### 2.2.1 Coated wall flow tube (CWFT) – Untersuchungen

Um die unterschiedlichen Vorgänge im Strömungsreaktor genau beschreiben zu können, bietet es sich an, zunächst die im Folgenden verwendeten Begriffe zu definieren.



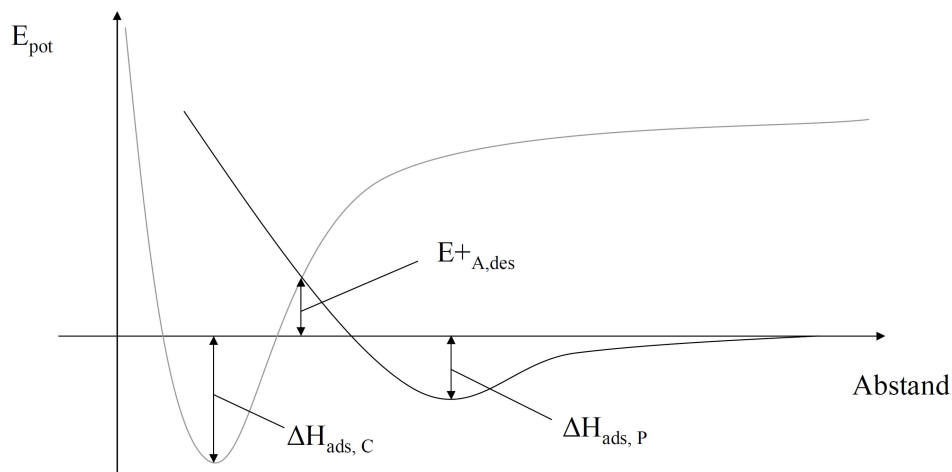
**Abbildung 11:** Begriffklärung und Definitionen für die Beschreibung der Adsorption

Die Adsorption beschreibt den Vorgang der Anlagerung eines nicht gebundenen Teilchens aus einer gasförmigen oder flüssigen Phase (Adsorptiv) an einen Feststoff (Adsorbens oder Substrat). Ein einzelnes an die Oberfläche gebundenes Teilchen bezeichnet man als Adsorpt, während man den Gesamtverbund aus Adsorpt und Adsorbens als Adsorbat bezeichnet. In der Regel sind Adsorptionsvorgänge immer exotherm. Die Umkehrung dieses Prozesses wird als Desorption bezeichnet.

Der Adsorptionsprozess ist das Produkt einer komplexen Abfolge von diversen konvektiven und diffusiven Stofftransportprozessen, die zudem mit Wärmetransport- und Wärmeleitungsvorgängen gekoppelt sein können.

Zunächst muss das Adsorptiv durch konvektiven oder diffusiven Transport an den Grenzfilm gelangen. Diese Grenzfläche existiert nicht reell, ist aber eine gute Hilfe für die mathematische Modellierung. Danach folgen der Stofftransport durch den Konzentrationsgradienten in der Grenzschicht und der Transport an das Adsorbens. Durch den anschließende Adsorptionsvorgang wird Adsorptionswärme freigesetzt, die durch Wärmetransport und/oder Wärmeleitung an das Adsorbens bzw. die fluide Phase gegeben wird [Bathen und Breitbach 2001].

Grundsätzlich unterscheidet man bei der Adsorption zwei unterschiedliche Kategorien: Physisorption und Chemisorption. Die Physisorption ist durch eine schnelle Einstellung des Gleichgewichtes zwischen Adsorptiv und Adsorpt gekennzeichnet und ist vollkommen reversibel. Das bedeutet, dass das Adsorpt chemisch unverändert desorbiert, sobald der Partialdruck der Substanz verringert wird. Die physikalischen Kräfte dieser Adsorption sind vergleichbar mit denen, die auch bei der Kondensation beobachtet werden können. Hierzu zählen neben Wasserstoffbrückenbindungen auch van-der-Waals-Kräfte, die sich in Dipol-Dipol- und Londonsche Dispersionskräfte unterteilen lassen. Die Adsorptionseenthalpien  $\Delta H_{\text{ads}}$  liegen hierbei unterhalb von etwa  $-50 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Die Desorptionseenthalpien und die Aktivierungsenergie der Desorption sind praktisch identisch und mit der Adsorptionseenthalpie vergleichbar.



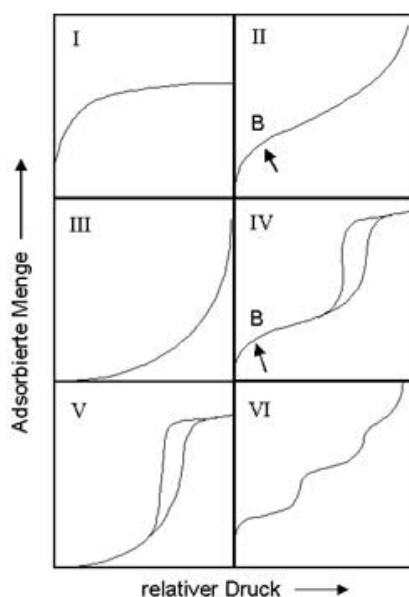
**Abbildung 12:** Lennard-Jones-Potential bei Physisorption (graue Kurve) und Chemisorption (schwarze Kurve) eines beliebigen Moleküls.

Bei der Chemisorption bildet sich in der Regel eine feste chemische Bindung des Adsorpts aus. Im Unterschied zu der Physisorption ist die Aktivierungsenergie der Desorption  $E_{\text{A, des}}$  meist höher als die Adsorptionseenthalpie. Es kommt also häufig zu einer irreversiblen Adsorption mit einer Veränderung des Ausgangsstoffes. Der Unterschied zwischen Physisorption

und Chemisorption kann durch das Lennard-Jones-Potential (Abbildung 12) verdeutlicht werden.

Die Bindung zur Oberfläche bei der Chemisorption besitzt einen geringeren Gleichgewichtsabstand  $r$  als bei der Physisorption. Zudem ist die freiwerdende Adsorptionswärme erhöht ( $\Delta H_{\text{ads,C}} > \Delta H_{\text{ads,P}}$ ). Um die Bindung wieder zu brechen, muss – je nach Lage der physi- bzw. chemisorbierten Spezies auf dem Energiediagramm – eine zusätzliche Aktivierungsenergiebarriere der Desorption ( $E_{\text{A,des}}$ ) aufgebracht werden.

Das Verhalten von Adsorbaten als Funktion der Konzentration ist für verschiedene Systeme unterschiedlich. Laut IUPAC können Sorptionsisothermen in sechs verschiedene Typenklassen eingeteilt werden. Zu der Analyse von Typ I eignet sich die Langmuir-Isotherme [Langmuir 1918]. Typ II kann durch die BET-Isotherme beschrieben werden. Hierbei handelt es sich um eine Weiterentwicklung der von Langmuir aufgestellten Theorie durch die Berücksichtigung einer möglichen Mehrlagenadsorption [Brunauer et al. 1938]. Eine Adsorptionshysterese ist bei Typ IV und V zu erkennen. Hierbei findet eine Kapillarkondensation statt und die Desorptionskurve bei Reduktion der Konzentration (oder des Drucks) hat daher einen anderen Verlauf als die Adsorptionskurve. Beide Typen sind daher signifikant für stark poröse Materialien. Typ III wird zum Beispiel bei der Adsorption von Wasser auf hydrophoben Oberflächen beobachtet, während Typ VI eine schrittweise ablaufende Mehrschichtadsorption zeigt.



**Abbildung 13:** Die Einteilung der Adsorptionsisothermen nach IUPAC [Heiting et al. 2014].

In dieser Arbeit erfolgt die Auswertung der thermodynamischen und kinetischen Daten der Adsorption mithilfe von Langmuir-Isothermen (Typ I). Die nach dem Nobelpreisträger von 1932 Irving Langmuir benannte Isotherme beruht auf den folgenden vereinfachten Annahmen:

- Alle Adsorptionsplätze sind physikalisch betrachtet identisch (es existiert keine bevorzugte Besetzung)
- Die Oberfläche wird in ihren Eigenschaften durch das Adsorbat nicht verändert
- Die adsorbierten Moleküle wechselwirken nicht untereinander
- Die Bedeckung der Oberfläche besteht maximal aus einer Monoschicht.

Der Vorgang der Adsorption kann als Bindung zwischen dem Adsorptiv (im Folgenden als Gas bezeichnet) und einem Oberflächenplatz (S – engl.: surface spot) verstanden werden (Rkt. 28). Das Adsorpt wird nachfolgend als Gas\*S gekennzeichnet. Der Umkehrprozess der Desorption ist durch Reaktion 29 gegeben.



Eine kinetische Beschreibung der Adsorption gelingt mit den Geschwindigkeitskonstanten der Ad- und Desorption ( $k_{\text{ads}}$  und  $k_{\text{des}}$ ) und den jeweiligen, der Gasphase entsprechenden Konzentrationen  $\{\text{cm}^{-3}\}$  der entscheidenden Parameter (in eckigen Klammern):

$$-\frac{d[\text{Gas}]}{dt} = k_{\text{ads}} \times [\text{Gas}] \times [\text{S}] \quad \{\text{cm}^{-3} \text{ s}^{-1}\} \quad (30)$$

$$\frac{d[\text{Gas}]}{dt} = k_{\text{des}} \times [\text{Gas} * \text{S}] \quad \{\text{cm}^{-3} \text{ s}^{-1}\} \quad (31)$$

Wenn das Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption eingestellt ist, gilt:



Kinetisch betrachtet gilt daher im Gleichgewicht:

$$\frac{d[\text{Gas}]}{dt} = -k_{\text{ads}} \times [\text{Gas}]_{\infty} \times [\text{S}]_{\infty} + k_{\text{des}} \times [\text{Gas} * \text{S}]_{\infty} = 0 \quad (33)$$

sowie:

$$K_L = \frac{k_{\text{ads}}}{k_{\text{des}}} = \frac{[\text{Gas} * \text{S}]_{\infty}}{[\text{Gas}]_{\infty} \times [\text{S}]_{\infty}} \quad \{\text{cm}^3\} \quad (34)$$

Mit der Definition der vorhandenen Adsorptionsplätze als  $[\text{S}]_0$ , der zu der Zeit  $t$  vorhandenen Adsorptionsplätze  $[\text{S}](t)$  und des Bedeckungsgrades  $\Theta(t)$  folgt:

$$[\text{S}](t) = [\text{S}]_0 - [\text{Gas} * \text{S}] \quad \{\text{cm}^3\} \quad (35)$$

$$\Theta(t) = \frac{[\text{Gas} * \text{S}](t)}{[\text{S}]_0} \quad \{-\} \quad (36)$$

Folgt für die Gleichgewichtskonstante  $K_L$  und den Bedeckungsgrad  $\Theta_{\infty}$  im Gleichgewicht:

$$K_L = \frac{k_{\text{ads}}}{k_{\text{des}}} = \frac{\Theta_{\infty}}{[\text{Gas}]_{\infty} \times (1 - \Theta_{\infty})} \quad \{\text{cm}^3\} \quad (37)$$

$$\Theta_{\infty} = \frac{K_L \times [\text{Gas}]_{\infty}}{1 + K_L \times [\text{Gas}]_{\infty}} \quad \{-\} \quad (38)$$

Durch Grenzwertbildung von Formel 35 gilt:

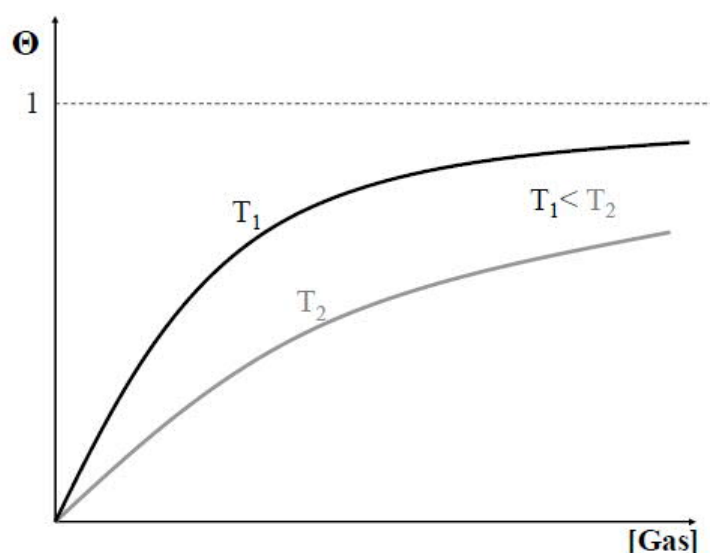
$$K_L [\text{Gas}]_{\infty} \ll 1: \quad \Theta_{\infty} = K_L \times [\text{Gas}]_{\infty} \quad (39)$$

$$K_L [\text{Gas}]_{\infty} \gg 1: \quad \Theta_{\infty} = 1 \quad (40)$$

Bei geringen Konzentrationen der untersuchten Substanz ist die Langmuir-Isotherme also identisch zu dem linearen Verlauf einer Henry-Isotherme. Bei hohen Konzentrationen strebt der Bedeckungsgrad dem konstanten Wert von 1, also der Monolagenbedeckung, an.

In der Regel können nach der Bedeckung der Monoschicht weitere Moleküle auf dem Adsorbat adsorbieren. Es kommt zu einer Multilagenadsorption. Nicht alle Adsorptionsstellen sind gleich – es existieren in der Regel unterschiedliche Enthalpien und Geschwindigkeitskonstanten. Darüber hinaus kann eine Kapillarkondensation oder eine Adsorption in den Poren des Festkörpers stattfinden. Dort sind viele Plätze unterschiedlich schnell erreichbar. Außerdem können Folgeprozesse wie Oberflächenreaktionen oder eine Lösung des Adsorpts im Adsorbens auftreten (Absorptionsprozess).

Eine typische Langmuir-Isotherme ist in Abbildung 14 gezeigt. Da die Adsorption ein exothermer Vorgang ist, führt eine Temperaturerhöhung zu einem geringeren Bedeckungsgrad  $\Theta$  bei konstanter Konzentration des Spurengases.



**Abbildung 14:** Temperaturabhängigkeit von Adsorptionsisothermen nach Langmuir.

Bei Untersuchungen mit geringen Konzentrationen ist die Beschreibung durch Isothermen nach Langmuir jedoch gut geeignet. Viele Veröffentlichungen vergleichbarer Arbeiten [Behr et al. 2006; Kerbrat et al. 2007; von Hessberg et al. 2008; Symington et al. 2012] gebrauchen ebenfalls diese Methode zu der Bestimmung von thermodynamischen Daten.

Eine Information aus der Auswertung nach Langmuir ist die Generierung von temperaturabhängigen Langmuir-Gleichgewichtskonstanten  $K_L$  aus experimentell bestimmten Adsorptionsisothermen. Mit Hilfe der van't Hoff'schen Reaktionsisobare (Rkt. 41 / 42) kann die Adsorptionseenthalpie  $\Delta H_{ads}$  aus dieser Temperaturabhängigkeit bestimmt werden.

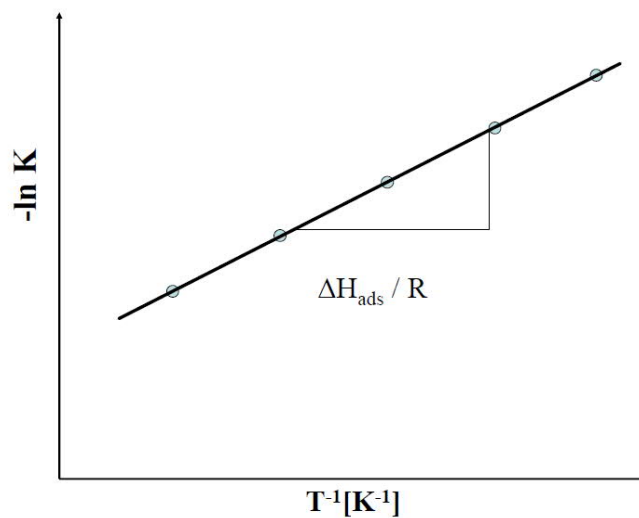
Bei konstantem Druck gilt der folgende Zusammenhang zwischen der Gleichgewichtskonstante der Adsorption  $K_L$  und der Temperatur:

$$\left\langle \frac{d \ln K_L}{dT} \right\rangle_p = \frac{\Delta H_{\text{ads}}}{R \times T^2} \quad (41)$$

Durch mathematische Umformung ist Gleichung 41 identisch mit:

$$\left\langle \frac{d \ln K_L}{d(1/T)} \right\rangle_p = - \frac{\Delta H_{\text{ads}}}{R} \quad (42)$$

Bei einer Auftragung von  $-\ln K$  gegen die inverse Temperatur ( $1/T$ ) erhält man also eine Gerade mit der Steigung ( $\Delta H_{\text{ads}} / R$ ), sofern sich die Standard-Adsorptionseenthalpie in dem betrachteten Temperaturbereich nicht ändert [Atkins und de Paula 2006].



**Abbildung 15:** Bestimmung der Adsorptionseenthalpie nach van't Hoff.

Für die kinetische Auswertung der Experimente wird die Geschwindigkeitskonstante der Adsorption  $k_{\text{ads}}$  durch den Ausdruck für Wandkollisionen der kinetischen Gastheorie gegeben [Wedler 2008]:



$$k_{\text{ads}} = \frac{1}{4} \times \gamma \times \sigma_0 \times \bar{v} \quad \{\text{cm}^3 \text{s}^{-1}\} \quad (43)$$

Hierbei ist  $\bar{v}$  die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle eines Gases nach der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung (Rkt. 44);  $\sigma_0$  der Stoßquerschnitt der Moleküle, der die benötigte Fläche eines Moleküls auf dem Adsorbens angibt und  $\gamma$  der Aufnahmekoeffizient.

Die mittlere Geschwindigkeit von Gasmolekülen ist folgendermaßen definiert:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8 \times R \times T}{\pi \times M}} \quad \{\text{cm s}^{-1}\} \quad (44)$$

Typischerweise liegen die Stoßquerschnitte  $\sigma_0$  von Molekülen der hier untersuchten Größenordnung im Bereich von etwa  $1 \text{ nm}^2$ , entsprechend  $1 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ .

Zur Beschreibung des Aufnahmekoeffizienten  $\gamma$  müssen wir uns etwas genauer mit seiner Definition auseinandersetzen. Sie beschreibt das Verhältnis des Nettoflusses von Gasmolekülen auf das Adsorbens pro Sekunde  $J_{\text{ads}}$  zu der Kollisionsfrequenz aller Gasteilchen mit der Oberfläche  $\omega$  [Huthwelker et al. 2006]. Da dieser Nettofluss auf die Oberfläche wegen der zunehmenden Bedeckung abnimmt, ist  $\gamma$  zeitabhängig.

$$\gamma = \frac{J_{\text{ads}}}{\omega} \quad \{-\} \quad (45)$$

Da  $\omega \geq J_{\text{ads}}$  ist der Aufnahmekoeffizient eine dimensionslose Kennzahl zwischen 0 und 1. Der initiale Aufnahmekoeffizient  $\gamma_{\text{ini}}$  entspricht dem Akkommodationskoeffizienten  $\alpha$ , der nach IUPAC folgendermaßen definiert ist:

$$\alpha = \frac{\text{Anzahl an Gasmolekülen, die die kondensierte Phase pro Zeiteinheit betreten}}{\text{Anzahl an stoßenden Gasmolekülen pro Zeiteinheit}} \quad (46)$$

$$\gamma_{\text{ini}} = \alpha \quad (47)$$

Die Oberflächenakkommodation ist identisch mit dem Begriff der Adsorption und liegt vor, wenn Adsorptiv-Moleküle inelastisch mit der Oberfläche stoßen. Inelastisch bedeutet, dass das Gasmolekül eine längere Zeit auf dem Adsorbens verbringt, als wenn es elastisch stoßen

würde und sich zudem in einer Entfernung der Größenordnung einer chemischen Bindung ( $1 \text{ \AA} \triangleq 10^{-10} \text{ m}$ ) zu dem Adsorbens aufhält. Zudem muss ein Energieaustausch zwischen Gasmolekül und Oberfläche stattfinden und ein zufälliger Desorptionswinkel nach der Akkommodation beobachtet werden. Experimentell ist nur der Aufnahmekoeffizient  $\gamma$  zugänglich, der allerdings auf Grund der experimentellen Auflösung auch nur eine untere Grenze für  $\alpha$  angibt [Pöschl 2007; Seisel 2007].

Falls das Molekül adsorbiert ( $\alpha > 0$ ), verbleibt es entsprechend seiner Adsorptionsenthalpie eine gewisse Zeit auf der Oberfläche. Die Lebensdauer des adsorbierten Zustandes  $\tau_{\text{ads}}$  ist größer als die Zeit einer molekularen Schwingung  $\tau_0$  ( $10^{-13}$  bis  $10^{-12} \text{ s}$ ) und kann durch Gleichung 48 bestimmt werden.

$$\tau_{\text{ads}} = \tau_0 \times \exp \left\langle \frac{\Delta H_{\text{ads}}}{R \times T} \right\rangle \quad \{\text{s}\} \quad (48)$$

Dieser Ausdruck gilt streng genommen nur für eine vollständig reversible Adsorption, also für den Fall der Physisorption. Im allgemeinen Fall gilt die Gleichung 49. Da für die Desorption die Bindung des Adsorbats aufgebrochen werden muss, gibt es immer eine Aktivierungsbarriere. Die Temperaturabhängigkeit der Desorptionsgeschwindigkeitskonstante  $k_{\text{des}}$  ist exponentiell und wird durch Gleichung 49 gegeben:

$$k_{\text{des}} = A \times \exp \left\langle - \frac{\Delta E_{\text{A,des}}}{R \times T} \right\rangle \quad \{\text{s}^{-1}\} \quad (49)$$

$$A = \frac{1}{\tau_0} \approx 10^{12} \text{ s}^{-1} \quad (50)$$

Hierbei ist  $A$  der Vorfaktor, der in etwa durch das reziproke der Zeit einer molekularen Schwingung gegeben ist. Die Lebensdauer des Adsorbats ist deshalb:

$$\tau_{\text{ads}} \approx k_{\text{des}}^{-1} \quad (51)$$

### 2.2.2 Modellentwicklung und Modellierung des CWFT

Zu der Beschreibung des Adsorptions- / Desorptionsvorgangs im Strömungsreaktor mittels eines Modells müssen zunächst die Strömungsbedingungen bekannt sein. Die lineare Flussgeschwindigkeit  $v$  berechnet sich nach Gleichung 52. Hierbei sind  $F_S$  und  $F_T$  die Sonden- und Trägergasflüsse,  $p_{st}$  und  $T_{st}$  der Standarddruck ( $10^5$  Pa) und die Standardtemperatur (273,15 K),  $p$  der Druck während der Messungen im Strömungsreaktor und  $T$  die entsprechende Experimentiertemperatur [Calvert 1990].

$$v = \frac{\dot{V}}{A_R} = \frac{(F_S + F_T) \times p_{st} \times T}{\pi \times r^2 \times p \times T_{st}} \quad \{m\ s^{-1}\} \quad (52)$$

Normalerweise befinden sich die resultierenden linearen Geschwindigkeiten des Gasstroms je nach gewählten Bedingungen zwischen  $1-2\ m\ s^{-1}$ .

Das eine solche Strömung laminar ist, kann leicht anhand der Reynolds-Zahl abgeschätzt werden. Mit Kenntnis der Viskosität und der Dichte von Helium [Lide 2004] kann die dimensionslose Reynolds-Kennzahl nach Gleichung 53 berechnet werden, da annähernd der komplette Gasstrom aus Helium, mit sehr geringen Anteilen an Spurengas (der Anteil beträgt etwa  $10^{-3}\ \%$ ) und Wasserdampf, besteht.

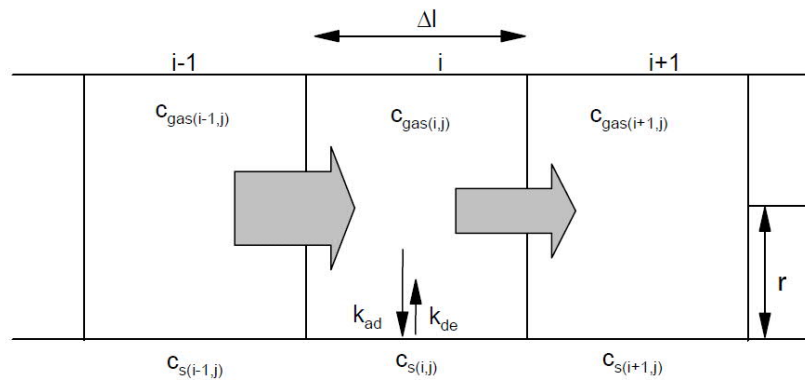
$$Re = \frac{v \times d_R \times \rho}{\eta} \quad \{-\} \quad (53)$$

Mit einem Reaktordurchmesser  $d_R$  von 2,4 cm, einer Gasdichte  $\rho$  von  $0,1785\ kg\ m^{-3}$  und einer dynamischen Viskosität  $\eta$  von  $18,6\ \mu Pa\ s$  erhält man je nach Geschwindigkeit Reynolds-Zahlen zwischen 200 und 400. Ab einem Zahlenwert von 2300 kann erst von turbulenten Strömungen in Rohrreaktoren ausgegangen werden, so dass in dem Strömungsreaktor die Annahme einer laminaren Strömung vorausgesetzt werden kann.

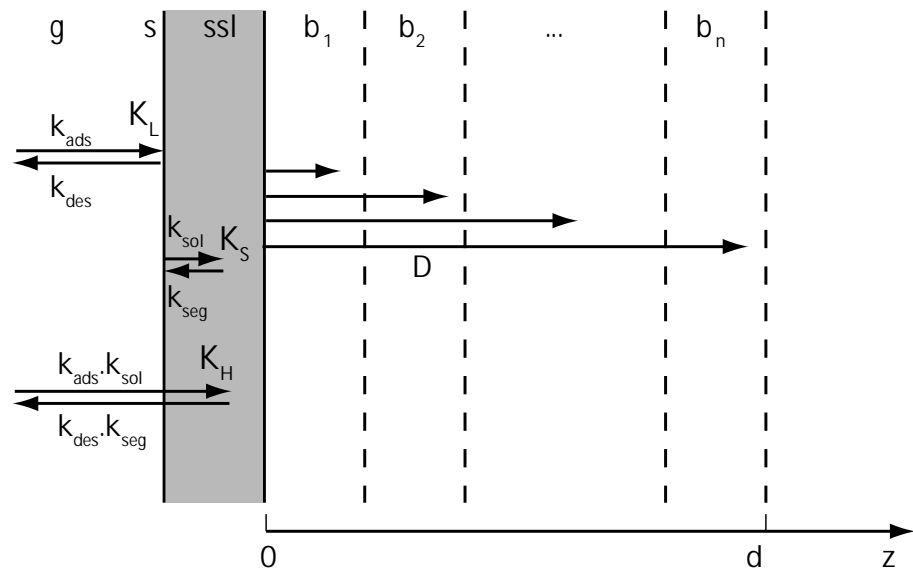
Das im Rahmen dieser Arbeit benutzte kinetische Modell beschreibt neben den Vorgängen der Langmuir-Adsorption in einzelnen Segmenten des Strömungsreaktors zudem den diffusiven Stofftransport von der Oberfläche in den Eisbulk. Es besteht aus drei Modulen, die gleichzeitig folgende Übergänge berechnen: Adsorption von Molekülen der Gasphase (g) auf

der Oberfläche (s) sowie die entsprechenden Umkehrprozesse bei der Desorption, die Konzentration in der Grenzschicht (ssl) und die Diffusion in den Bulk (siehe Abbildung 17).

Die Gasphasenkonzentrationsänderung ist zunächst durch die von Langmuir postulierten Adsorptions- und Desorptionsprozesse (Abschnitt 2.2.1) definiert. Die Beschreibung erfolgt durch die Geschwindigkeitskoeffizienten der Ad- ( $k_{ads}$ ) bzw. Desorption ( $k_{des}$ ). Die Langmuir-Konstante  $K_L$  ergibt sich nach Reaktion 37 aus dem Verhältnis von  $k_{ads}$  zu  $k_{des}$ . Abbildung 16 verdeutlicht die Adsorptionsvorgänge innerhalb des Reaktors schematisch.



**Abbildung 16:** Schematische Darstellung des Adsorptionsprozesses innerhalb der Segmente des Strömungsreaktors [Terziyski 2006].



**Abbildung 17:** Modellvorstellung des Stofftransports von der Gasphase in den Eisbulk [Terziyski et al. 2014]. Hierbei ist: g = gas; s = Oberfläche; ssl = sub-surface layer;  $b_i$  = einzelne Schichten im Bulk und d = Dicke des Eisfilms.

Die Adsorptionsoberfläche besteht aus gleichwertigen Adsorptionsplätzen und hat eine maximale Oberflächenkonzentration  $c_{s,max}$   $\{cm^{-2}\}$ . Die Konzentration der zur Zeit t belegten Plätze beträgt  $c_s(t)$  und ist zudem von der Position x innerhalb des Reaktors abhängig.

In der Vorstellung des „Kinetischen Modells“ gelangen die adsorbierten Moleküle zunächst in eine Grenzschicht direkt unterhalb der Oberfläche (ssl). Die Konzentration innerhalb dieser Schicht hängt sehr stark von dem thermodynamischen Koeffizienten  $K_S \{ \text{cm}^{-3} \}$ , dem Verhältnis zwischen den Geschwindigkeitskoeffizienten der Solvation ( $k_{\text{sol}} \{ \text{s}^{-1} \}$ ) und der Segregation ( $k_{\text{seg}} \{ \text{cm}^3 \text{s}^{-1} \}$ ), ab.

Die multiplikative Verknüpfung der Langmuir-Konstante  $K_L$  mit  $K_S$  liefert nach Abbildung 17 und Gleichung 54 einen dimensionslosen Koeffizienten  $K_H \{ - \}$  für die Löslichkeit von Gasen in Festkörpern. Dieser besitzt eine analoge Bedeutung wie der Henry-Koeffizient, der die Gasanreicherung in Flüssigkeiten beschreibt. Der absolute Zahlenwert des in dieser Arbeit verwendeten Henry-Koeffizienten für Gas-Eis-Wechselwirkungen  $K_H$  kann sich allerdings auf Grund der unterschiedlichen Strukturen der Substrate Eis und Wasser von dem bereits bekannten Koeffizienten für die Gaslöslichkeit in Wasser unterscheiden.

$$K_L \times K_S = K_H \quad \{ - \} \quad (54)$$

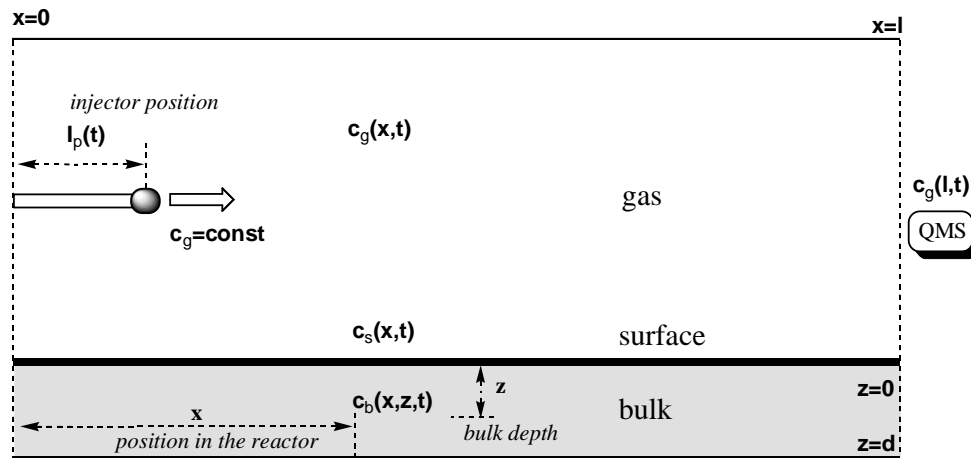
Die Konzentration in der ssl – Schicht wird benötigt, um das 2. Fick'sche Gesetz der Diffusion für die Konzentrationsberechnungen in den folgenden Bulk-Schichten ( $b_n$ ) anzuwenden. Weiterhin führt eine numerische Anpassung dazu, die gesamte Eisdicke ( $d$ ) in ausreichend viele Bulk-Schichten zu unterteilen, um den Diffusionsprozess mit ausreichender Genauigkeit zu beschreiben.

Das numerische Modell für den Strömungsreaktor wurde bereits durch Kochev et al. [Kochev et al. 2013] beschrieben. Alle Simulationen dieser Arbeit wurden mit der ADDESSA-Software [Terziyski und Kochev 2011] durchgeführt, die die beschriebenen numerischen Modelle implementiert.

Diese Simulationen basieren auf partiellen Differentialgleichungen (PDE), welche die physikalischen und chemischen Adsorptions-, Solvations- und Diffusionsprozesse beschreiben. Zudem müssen die speziellen Prozesse innerhalb des Strömungsreaktors – der zusätzliche Trägergasstrom sowie die Injektion der Spurengassubstanz durch die bewegliche Glassonde – berücksichtigt werden. Abbildung 18 zeigt die wichtigsten Parameter und Begriffe für die Beschreibung unter Anwendung des erweiterten „Kinetischen Modells“ [Terziyski et al. 2014].

Der Zustand des untersuchten Systems kann durch die drei folgenden Funktionen beschrieben werden:

1.  $c_g(x,t)$ : Gasphasenkonzentration als Funktion der Position  $x$  innerhalb des Reaktors sowie der Zeit  $t$ ;
2.  $c_s(x,t)$ : Oberflächenkonzentration als Funktion der Position  $x$  innerhalb des Reaktors sowie der Zeit  $t$ ;
3.  $c_b(x,z,t)$ : Eisschichtkonzentration als Funktion der Position  $x$  innerhalb des Reaktors, der Zeit  $t$  sowie der Tiefe im Eisbulk  $z$ ;



**Abbildung 18:** Schematische Darstellung der Simulationen in dem Strömungsreaktor [Terziyski et al. 2014].

Der Reaktor kann mathematisch durch die Unterteilung in Reaktorabschnitte mit spezifischen geometrischen Ausmaßen beschrieben werden. Diese sind das Gasvolumen ( $V$ ), die Eisoberfläche ( $S$ ) und die Eisdicke ( $d$ ). Das mathematische Modell des gesamten Strömungsreaktors wird durch die Differentialgleichungen 55-58 beschrieben [Terziyski et al. 2014].

$$\frac{\partial c_g(x,t)}{\partial t} = -\frac{S}{V} \times \{ k_{ads} \times c_g(x,t) \times [c_{s,max} - c_s(x,t)] - k_{des} \times c_s(x,t) \} + I_G(x,t) \quad (55)$$

$$\frac{\partial c_s(x,t)}{\partial t} = k_{ads} \times c_g(x,t) \times [c_{s,max} - c_s(x,t)] - k_{des} \times c_s(x,t) - F_{sol/seg}(x,t) \quad (56)$$

$$\frac{\partial c_b(x,z,t)}{\partial t} = D \times \frac{\partial^2 c_b(x,z,t)}{\partial z^2} \quad (57)$$

$$\frac{\partial c_g(x,t)}{\partial x} = \frac{1}{v} \times \frac{\partial c_g(x,t)}{\partial t} \quad (58)$$

Hierbei repräsentiert der Ausdruck  $S/V$  das Oberflächen- zu Volumenverhältnis. In diesem Fall ist die Fläche  $S$  die innere Fläche eines Reaktorstücks ( $2\pi r l$ ).  $V$  ist das Volumen des entsprechenden Reaktorstücks ( $\pi r^2 l$ ).  $l$  ist die Länge dieses Reaktorteils.

Die ersten beiden Gleichungen sind die Langmuir-Differentialgleichungen für Ad- und Desorption, bei denen  $k_{ads}$  und  $k_{des}$  die Geschwindigkeitskonstanten der Adsorption bzw. Desorption und  $c_{s,max}$  die maximale Oberflächenbedeckung sind.

Gleichung 55 ist zudem noch verändert worden, um die Gasinjektionsgeschwindigkeit  $I_G(x,t)$  als Funktion von Position und Zeit zu berücksichtigen. In Gleichung 56 wird der Transport vom bzw. in den Eisbulk durch den Molekülfluss  $F_{sol/seg}(x,t)$  berücksichtigt. Die nachfolgende Gleichung ist eine Differentialgleichung zur Beschreibung der Diffusion nach dem 2. Fick'schen Gesetz mit dem Diffusionskoeffizienten  $D$ . Reaktion 58 beschreibt den Gasfluss in den Reaktor mit einer konstanten und linearen Flussgeschwindigkeit  $v$ .

Die Injektion des Gases erfolgt mit einer bestimmten Konzentration  $c_0 \{cm^{-3}\}$ . Außerdem wird die zeitabhängige Reaktorposition der Sonde durch den Ausdruck  $I_p(t)$  berücksichtigt. Die Änderung der Gasphasenkonzentration durch die Injektion ist somit folgendermaßen definiert:

$$I_G(x,t) = \begin{cases} 0, & \text{falls } x \neq I_p(t) \text{ für alle } t \\ c_0, & \text{falls } x = I_p(t) \text{ für alle } t \end{cases} \quad (59)$$

Der Nettofluss in die ssl-Schicht ( $F_{sol/seg}(x,t) \{cm^{-2} s^{-1}\}$ ) wird durch den Fluss der Moleküle in diese Schicht hinein  $F_{sol}(x,t)$  – reduziert um den Fluss aus dieser Schicht  $F_{seg}(x,t)$  heraus – erhalten:

$$F_{sol/seg}(x,t) = F_{sol}(x,t) - F_{seg}(x,t) \quad (60)$$

Der genauere Ausdruck für den Gesamtfluss in dieser Grenzschrift der Oberfläche lautet also:

$$F_{sol/seg}(x,t) = k_{sol} \times c_s(x,t) - k_{seg} \times c_b(x,z=0,t) \times [c_{s,max} - c_s(x,t)] \quad (61)$$

Die Konzentration der ssl wird durch  $z = 0$  bestimmt. Die Anzahl der Moleküle, die in den Bulk eintreten ist proportional zu der Oberflächenkonzentration und der Geschwindigkeits-

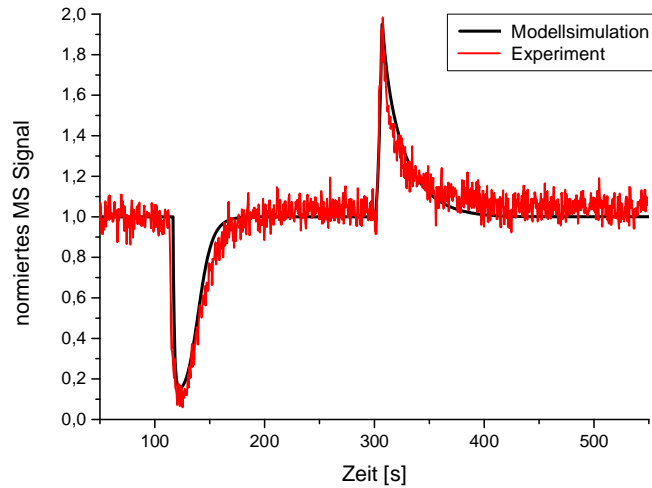
konstante der Lösung  $k_{\text{sol}}$ . Die Moleküle, die die ssl-Schicht in Richtung der Eisoberfläche verlassen, sind proportional zu der Bulkkonzentration und der Anzahl freier Adsorptionsplätze. Der Segregationsprozess kann analog durch die Segregationsgeschwindigkeitskonstante  $k_{\text{seg}}$  mathematisch beschrieben werden.

Die Randbedingungen des Neumann-Typs der Diffusionsgleichung sind die Folgenden:

$$\frac{\partial c_b(x, z = 0, t)}{\partial t} = \frac{1}{dz} \times F_{\text{sol / seg}}(x, t) \quad (62)$$

$$\frac{\partial c_b(x, z = d, t)}{\partial t} = 0 \quad (63)$$

Hierbei ist  $1/dz$  das Verhältnis zwischen Oberfläche und Volumen der ssl-Schicht ( $1/dz = (S / S \times dz)$ ) ist. Die erste Randbedingung beschreibt die Grenzschicht zwischen Eisoberfläche und dem Eisinneren. Die Zweite beschreibt das Ende des Eisbulk ( $z = d$ ), wobei kein weiterer Transfer möglich ist, da sich dort das metallische Reaktorrohr befindet [Terziyski et al. 2014].



**Abbildung 19:** Vergleich von Modellsimulation (kinetisches Modell) und experimentellen Daten einer Adsorptions- / Desorptionsmessung von Ameisensäure bei einer Temperatur von 210 K.

Zur Bestimmung der kinetischen Größen können die Parameter des Aufnahmekoeffizienten  $\gamma$  und des Adsorptionsquerschnitts  $\sigma_0$  aus Gleichung 43 sowie der Vorfaktor A und die Aktivierungsenergie der Desorption  $\Delta E_{A,\text{des}}$  von Reaktion 49 in dem Simulationsprogramm variiert werden, um die Form der Sorptionsprofile möglichst exakt wiederzugeben und damit



die Geschwindigkeitskonstanten für Ad- und Desorption  $k_{\text{ads}}$  und  $k_{\text{des}}$  zu bestimmen. Für eine beobachtete Bulkdiffusion kann eine Anpassung des Diffusionskoeffizienten  $D$ , der Geschwindigkeitskonstanten für Lösung  $k_{\text{sol}}$  und der Konstanten der Segregation  $k_{\text{seg}}$  erfolgen und somit den Verlust von Gasmolekülen an das Adsorbens erklären.

Abbildung 19 verdeutlicht die Übereinstimmung einer „best-fit-Simulation“ (schwarze Linie) des kinetischen Modells mit einem typischen Adsorptions-/ Desorptionsexperiment für Ameisensäure auf Eisoberflächen (rote Linie). Hierbei werden die verschiedenen Parameter so lange verändert, bis die Simulation die geringste Abweichung vom experimentellen Ergebnis besitzt.

### 2.2.3 Erzeugung von Eisoberflächen

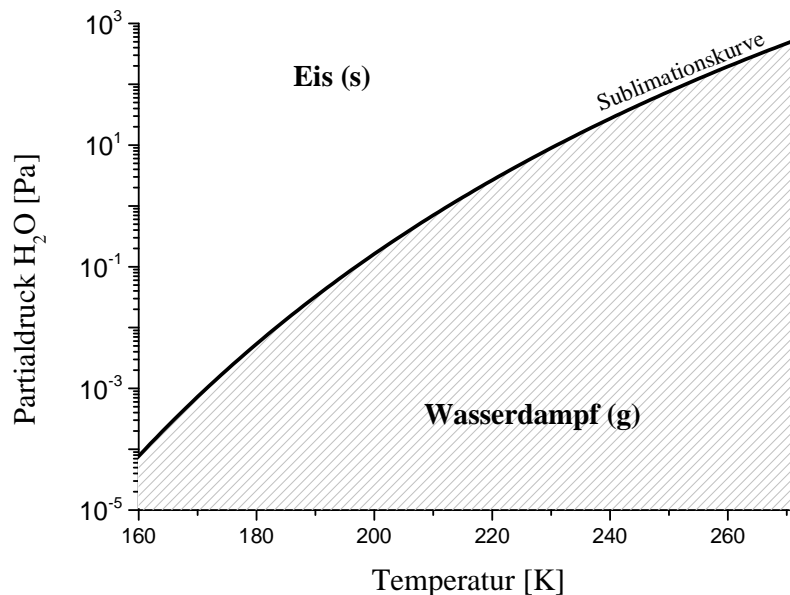
In der Atmosphäre werden Eisoberflächen durch die adiabatische Abkühlung von warmen und feuchten Luftpaketen gebildet. Die Aufnahmekapazität der Luftpakete für Wasserdampf nimmt dadurch mit der Höhe ab. Temperaturabhängig können Wassertröpfchen oder Eiskristalle auskondensieren. Normalerweise findet eine Sublimation entlang der Sublimationskurve des Phasendiagramms statt. Die zu der Darstellung benutzte Formel der Berechnung der Sublimationskurve von Eis ist auf D. M. Murphy [Murphy und Koop 2005] zurückzuführen und lautet:

$$p \text{ [Pa]} = \exp \left\langle 9,550 - \frac{5723,3}{T[\text{K}]} \right\rangle + 3,531 \times \ln(T[\text{K}]) - 0,007 \times T[\text{K}] \quad (64)$$

Für die Bildung von Zirruswolken in der Atmosphäre kann zwischen homogener und heterogener Nukleation unterschieden werden. Falls eine Kristallbildung ohne den Einfluss anderer Substanzen erfolgt, spricht man von homogener Nukleation. Unterhalb von  $-38^\circ\text{C}$  werden Wasserdampfübersättigungen zwischen 50 und 70 % benötigt, um homogen aus der Luft zu kristallisieren [Bogdan und Molina 2009]. Der relative Sättigungskoeffizient an Wasserdampf  $s_{\text{v,H}_2\text{O}}$  kann durch Gleichung 65 definiert werden.

$$s_{\text{v,H}_2\text{O}} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{s}}} - 1 \quad (65)$$

Dabei ist  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  der Partialdruck des Wassers und  $p_s$  der Sublimationsdampfdruck bei einer bestimmten Temperatur (siehe Abbildung 20).



**Abbildung 20:** Sublimationskurve von Eis in dem untersuchten Temperaturbereich.

Ist dieser Sättigungskoeffizient negativ, so liegt eine Untersättigung vor. Hierbei kommt es nicht zu einer Nukleation und bereits vorhandene Eiskristalle werden wieder in die Gasphase überführt. Falls dieser Koeffizient jedoch positiv ist, liegt eine Übersättigung vor. Bereits vorhandene Eiskristalle wachsen hierbei durch die Koagulation von weiteren Wassermolekülen an. Das Wachstum findet bis zu dem Erreichen des Sublimationspunktes – oder anders ausgedrückt, bis der Sättigungskoeffizient den Wert 0 besitzt – statt. An diesem Punkt befinden sich Gas- und Eisphase in einem thermodynamischen Gleichgewicht. Wie schnell diese Gleichgewichtseinstellung eintritt, wird in der Literatur kontrovers diskutiert. Einige Quellen behaupten, dass die Einstellung nach wenigen Minuten erreicht wird [Peter et al. 2006], während dem gegenüber Messungen von konstanten Eisübersättigungen im Bereich von 60% in Zirruswolken stehen [Comstock et al. 2004; Krämer et al. 2009; Inai et al. 2012]. Die homogene Kristallbildung entspricht dem Bildungsmechanismus von PSCs des zweiten Typs.

Die andere Möglichkeit ist die heterogene Erzeugung von Eiskristallen, zu denen auch die polaren Stratosphärenwolken des ersten Typs (sowohl Ia als auch Ib) gehören. Heterogen bedeutet, dass das Wasser während des Nukleationsvorgangs mit anderen Stoffen in Kontakt

gerät. Als Kondensationskeime können neben den bereits erwähnten sauren Aerosolpartikel (Abschnitt 2.1.2.3) bei der PSC-Bildung auch andere Aerosole, wie hauptsächlich Mineralstäube (77%) und organische Partikel (22%) dienen. Bakterien, Pilzsporen und Pollen spielen hierbei nur eine untergeordnete Rolle (zusammen machen diese nur etwa 1% der Keime aus) [Hoose et al. 2010]. Generell wird auch bei der heterogenen Nukleation eine Wasserdampfübersättigung benötigt, die jedoch deutlich geringer ist als bei der homogenen Kristallisation von Eis.

Feldmessungen zeigen, dass allgemein hohe Übersättigungen in der UT/LS beobachtet werden. Es gibt unterschiedliche Ansätze das Phänomen der Dampfübersättigung zu erklären – das Vorhandensein einer kubischen Eismodifikation ist eine Möglichkeit. Nach Shilling könnte  $I_c$  einen etwa 10% höheren Dampfdruck als die hexagonale Modifikation aufweisen [Shilling et al. 2006]. Die Vorgänge in Zirruswolken, Bedingungen für die Bildung, Anzahl, Größe und Wachstumsgeschwindigkeit der Eiskristalle sind jedoch noch nicht vollständig verstanden. Daher ist der Einfluss von Zirren auf den Strahlungshaushalt der Erde bislang ungeklärt [Kippenberger 2012].

Laboruntersuchungen der Temperaturabhängigkeit und Bildung von kubischem oder hexagonalem Eis sollen als weiteres Ziel dieser Arbeit durch Elektronenmikroskopie und Röntgenbeugung erfolgen und damit möglicherweise einen tieferen Einblick in die Vorgänge der Atmosphäre gewährleisten.

Im Labor erfolgte die Herstellung der Eisoberflächen durch eine Depositionsschichtung von Wasserdampf an den kühlbaren Reaktorwänden. Um eine Vergleichbarkeit zwischen den Messungen sicher zu stellen, wurde ausschließlich bei einem Wasserdampffluss von 150 sccm für 30 Minuten und bei einem Reaktordruck von 3 mbar beschichtet. Der mit der beheizten Glassonde verbundene Schrittmotor bewegte die Sonde horizontal auf einer Strecke von 20 cm mit einer Geschwindigkeit von etwa  $1,5 \text{ cm s}^{-1}$  hin und her. Bei dieser Herstellungsmethode wird eine Eisschichtdicke von  $50 \mu\text{m}$  erzeugt [Behr et al. 2006].

Die Herstellung der Eisoberflächen bei der Elektronenmikroskopie erfolgte ebenfalls durch die Deposition von Wasserdampf aus der Gasphase, während die Oberflächen der Röntgenstrukturanalyse durch die Erzeugung einer Wasser-in-Öl-Emulsion präpariert wurden.

### 3. Methodische Aufbauten und Durchführung der Messungen

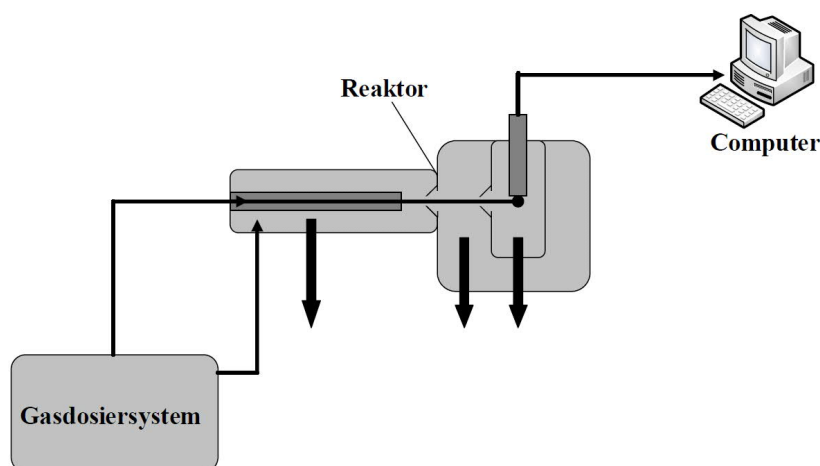
#### Messungen

In diesem Kapitel wird zunächst der Aufbau des Rohrreaktors besprochen, der neben den hier beschriebenen Adsorptionsprozessen an Oberflächen auch für die Untersuchung der Kinetik von schnellen Gasphasenreaktionen benutzt werden kann. Anschließend daran werden die Methoden zu der Strukturaufklärung des Adsorbens erläutert. Für die Untersuchung der Eisoberflächen wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei unterschiedliche Methoden (ESEM, XRD) verwendet. Die Aufklärung der Oberflächenmorphologie erfolgt durch eine spezielle Variante der Elektronenmikroskopie (ESEM). Rückschlüsse über die genaue Gitterstruktur bzw. Kristallinität des Eises soll die Röntgendiffraktion (XRD) liefern.

#### 3.1 Strömungsreaktor

##### 3.1.1 Aufbau

Für die Analyse der Adsorptions- und Desorptionsvorgänge wurde in der vorliegenden Arbeit die in Abbildung 21 schematisch dargestellte Versuchsanordnung benutzt. Diese Anordnung besteht aus drei Teilen, auf die nachfolgend separat eingegangen wird. Zunächst wird eine bestimmte Konzentration des Spurengases in dem Gasdosiersystem eingestellt. Die erzeugten Gase können dann durch flexible vakuumdichte Edelstahl-Wellschläuche (Fa. Swagelok) von zwei unterschiedlichen Seiten in den Reaktor gelangen.



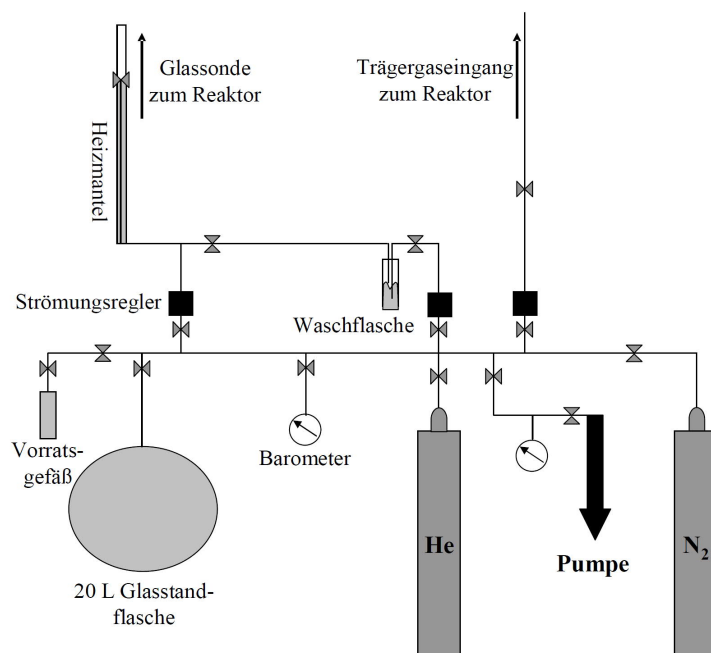
**Abbildung 21:** Schematischer Aufbau der Messapparatur.

In dem Strömungsrohr dieser Anlage finden die untersuchten Ad- und Desorptionsvorgänge statt. Der apparative Aufbau besteht aus insgesamt drei verschiedenen Pumpstufen mit unterschiedlichen Druckbedingungen auf die nachfolgend genauer eingegangen wird.

Durch die Druckreduktion in dem Vakuumsystem wird eine Detektion mittels Quadrupol-Massenspektrometrie gewährleistet. Das Signal wird verstärkt und umgeformt, so dass es am Computer visualisiert und die Daten der Messungen gespeichert werden können.

### Gasdosiersystem

In dem Gasdosiersystem (siehe Abbildung 22) findet die Konzentrationseinstellung der Spurengase statt. Die flüssige Spurengaskomponente wird hierbei in ein Vorratsgefäß gefüllt. Danach findet eine Evakuierung des entsprechenden Teils des Gasdosiersystems über eine angeschlossene Vakuumpumpe (Fa. Pfeiffer, Duo 5) statt. Anschließend werden die Ventile so eingestellt, dass eine Drucküberprüfung der Glasstandflasche durch eines der angeschlossenen Barometer erfolgen kann und die Spurenkomponente gasförmig in die 20 Liter fassende Glasstandflasche transportiert wird. Die Folgen einer möglichen Implosion des Behälters werden durch eine die Flasche umgebende, kubische Holzkonstruktion unterbunden.



**Abbildung 22:** Schematische Darstellung des Gasdosiersystems.

Wenn der gewünschte Partialdruck des Spurenstoffes eingestellt ist, wird ein Gasgemisch durch Verdünnung mit Helium 6.0 (Fa. Air Liquide) hergestellt. Dieses Gasgemisch wird dann während der Experimente über das Leitungssystem zu der beheizten Glassonde geführt.

Der andere Eingang zu dem Strömungsrohrreaktor erfolgt ohne Temperierung des Gasstroms direkt aus dem Dosiersystem. Die Zuleitung erfolgt über eine Kleinflanschverbindung (KF 10). Während der Messungen wird hier ein konstanter Helium-Volumenstrom eingestellt, um eine weitere Verdünnung zu erzielen und einen ausreichenden Trägergasstrom zu der Detektion des Signals am Massenspektrometer zu gewährleisten.

Strömungsregler (Tylan General: FC 260 – bis 10 sccm; FC 260-Kt – bis 300 sccm) des Flussregulierungssystems DynaMass (Fa. Vacuum General) sorgen für eine kontrollierbare und kontinuierliche Gaszufuhrregelung. Der Arbeitsbereich der Flowcontroller erstreckt sich je nach Typ von 0,1 – 10 (FC 260) oder von 1 – 300 (FC 260-Kt) Standardkubikzentimeter pro Minute (sccm – engl.: standard cubic centimeter). Die Regler für die geringen Flüsse eignen sich dazu die Spurensubstanz durch die Sonde einzuleiten, während die großen Stoffströme bei der Eiserzeugung und der Trägergaszuleitung idealerweise durch den FC 260-Kt-Flowcontroller erfolgt.

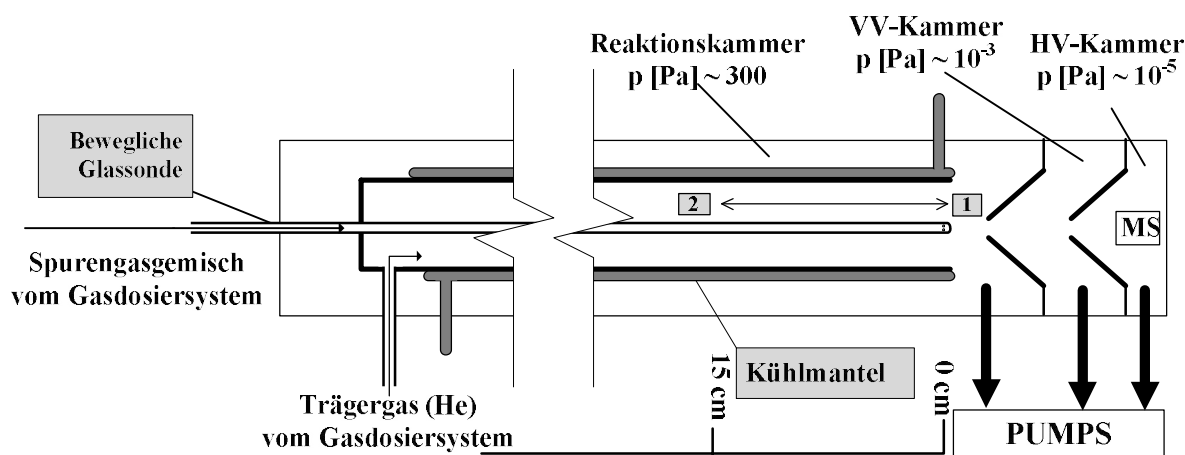
Zu Beginn eines jeden Messtages wird zunächst in dem Reaktor eine Eisschicht erzeugt. Nach der erfolgten Kühlung des Reaktors durch einen Kühlmantel auf eine gewünschte Temperatur im Bereich um 200 K wird diese Schicht durch die kontinuierliche Einleitung eines an Wasserdampf gesättigten Stickstoffstroms (Fa. Air Liquide, Stickstoff 6.0) durch die beheizte und bewegliche Glassonde hergestellt. Hierbei kann neben der Erzeugungstemperatur auch der Druck bei der Eiserzeugung, die Beschichtungsdauer sowie die Beschichtungsstrecke (maximal 25 cm) und –dauer variiert werden.

### Reaktor

Durch das Gasdosiersystem gelangt das Spurengasgemisch durch die beheizte Glassonde in ein thermostatisierbares Edelstahlrohr. Dieser mit Teflon beschichtete Strömungsreaktor ist 640 mm lang und weist einen Innendurchmesser von 24 mm auf (siehe Abbildung 23).

In das Zentrum des Rohres ragt eine 1200 mm lange Glassonde hinein, welche durch einen Schrittmotor auf einer beliebigen Länge zwischen 0 (unmittelbar vor dem Eingang in die Vorvakuumkammer) und etwa 250 mm (Position innerhalb des Rohrreaktors) kontinuierlich bewegt werden kann. Die maximale Geschwindigkeit dieses Schrittmotors (Fa. Isel) liegt bei etwa  $100 \text{ mm s}^{-1}$ .

Diese Sonde kann durch eine hochohmige Widerstandsdrahtwicklung (z.B. NiChrom,  $\varnothing = 0,2$  mm) beheizt werden und besteht aus zwei konzentrisch ineinander liegenden Glasrohren mit einem Außendurchmesser von 3 mm (inneres, offenes Rohr) respektive 6 mm. Das innere Rohr muss zudem etwa 5 cm kürzer sein als das äußere Rohr, da ansonsten die Installation der Heizdrahtwicklung in der Glassonde nach Abbildung 25 nicht möglich wäre. Das größere, zu einer Seite geschlossene Glasrohr benötigt zudem einige Bohrungen. Am geschlossenen Ende werden vier gleichmäßige, kreuzförmig angeordnete Bohrungen benötigt, um das Gasstrom in den Reaktor zu leiten. Am offenen Ende muss der Heizdraht aus der Sonde heraus geführt werden. Nachdem die Drähte durch die Bohrungen gebracht wurden, müssen die offen stehenden Bohrungen durch einen Zwei-Komponenten-Kleber (z.B. Fa. UHU – Plus Endfest 300) abgedichtet werden.

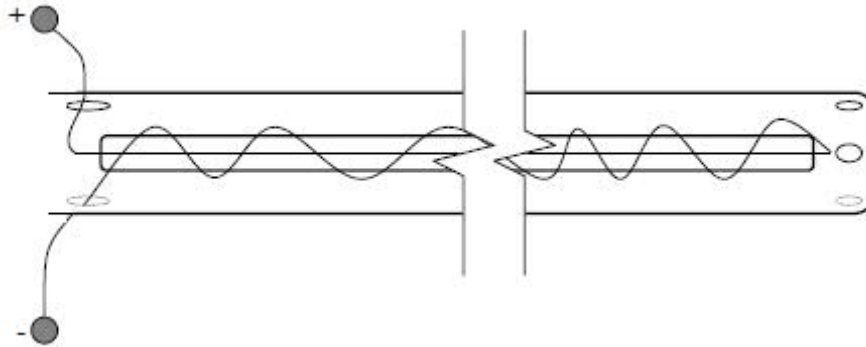


**Abbildung 23:** Aufbau des Strömungsreaktors.

Bei der Versuchsdurchführung wurde der Draht konstant mit einer Spannung von 30 V bei einer Stromstärke von 0,5 A beheizt, wobei die Glassonde eine Temperatur von circa 40°C erreicht.

Durch die kreuzförmig angeordneten hinteren Bohrungen verlassen die Gase die Glassonde und gelangen in den durch einen Kryostaten (Fa. Lauda, RUK 90 S) gekühlten Reaktor. Der Temperaturverlust auf dem Weg zum Reaktor an die Umgebung durch die Kühlmittelschläuche wird durch eine Isolierung minimiert. Als Kühlmedium wurde die Badflüssigkeit Kryo 85 (Fa. Lauda) verwendet. Mit dieser Anordnung konnten Temperaturen bis zu 188 K realisiert werden. Bei früheren Experimenten gelang es, durch simultane Temperaturmessungen innerhalb des Reaktorrohrs eine maximale Abweichung von 2 K zu

der Anzeige des Kryostaten zu bestimmen [Demiral 2002]. Eine Thermalisierung der „heißen“ Moleküle aus der Glassonde erfolgt bereits durch eine Energieübertragung durch wenige Stöße mit der „kalten“ Reaktorwand bzw. mit den vorhandenen Gasmolekülen des Reaktors.



**Abbildung 24:** Schematische Zeichnung der Glassonde

Am Ende des Reaktorrohrs wird der größte Teil der Gasmischung umgelenkt und strömt durch das äußere Rohr zurück. Durch zwei symmetrisch angebrachte DN 50 KF-Flansche wird dieser Teil der Gasmischung durch eine weitere Vakuumpumpe (Fa. Pfeiffer Vacuum; Uno 120 A) abgepumpt. Die Saugleistung der Pumpe und damit auch der Druck sowie die Strömungsgeschwindigkeit kann in dem Reaktor durch ein justierbares Ventil variiert werden. Eine Überprüfung der Druckbedingungen im Strömungsrohr und außerhalb des Rohres an den Flanschen erfolgt durch KF 10-Druckmessköpfe (Fa. Pfeiffer Vacuum; IKR 261).

Der kleinere Teil des Gasgemisches gelangt durch eine Düse mit einem Durchmesser von einem Millimeter unter Bildung eines Molekularstrahls in die Zwischenvakuumkammer.

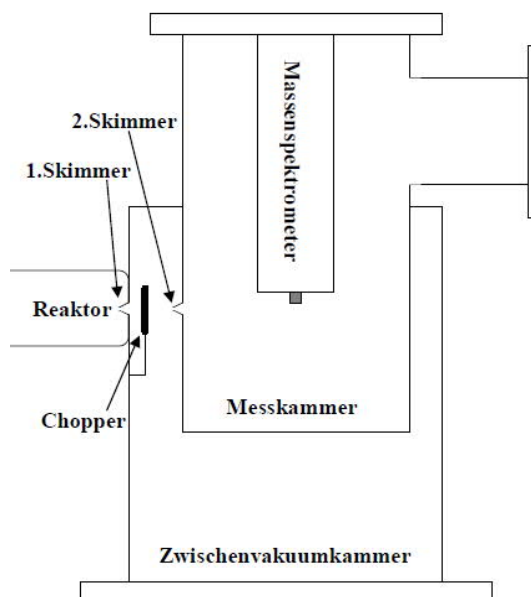
### **Vakuumsystem**

Auf Grund der gewählten Detektionsmethode (QMS – Quadrupol Massenspektrometrie) ist es zwingend erforderlich, den Druck vor dem Messsystem kontinuierlich zu reduzieren. Im Strömungsreaktor können dabei Drücke im einstelligen Millibarbereich durch die oben beschriebene Reduktion der Pumpleistung durch das justierbare Ventil eingestellt werden. Diese Druckbedingungen innerhalb des Reaktors sind typisch für die Stratosphäre.

Danach wird der Druck in der Zwischenvakuumkammer, der durch Druckmessköpfe der Firma Pfeiffer Vacuum (Typ: R TPR 281) überprüft wird, zunächst um 4-5 Größenordnungen reduziert. Der konischen Skimmer, der nur eine kleine kegelförmige und scharfkantige Düsenöffnung von einem Millimeter besitzt, erzeugt einen Molekularstrahl durch



Kollimation. Das führt zu einer Beendigung möglicher chemischer Folgereaktionen in der Gasphase. Weitere Eigenschaften dieses Molekularstrahls sind daher auch eine enge Geschwindigkeitsverteilung und die annähernde Energieäquivalenz der Partikel.



**Abbildung 25:** Aufbau des Vakuumsystems.

Direkt hinter dem ersten Skimmer gelangt der Molekularstrahl zu einem stimmgabelförmigen Zerhacker (engl.: Chopper). Diese Konstruktion sorgt für eine periodische Unterbrechung des Strahls durch ein Rechtecksignal mit einer Frequenz von etwa 160 Hz. Abhängig von seiner Phase wird das Signal in zwei unterschiedlichen Kanälen erfasst. Das Hintergrundsignal – hierbei blockiert der Chopper den Molekularstrahl – wird dabei von dem Nutzsignal – Chopper blockiert den Strahl nicht – abgezogen. Dadurch gelingt es, bereits sehr niedrige Nettohintergrundsignale zu analysieren. Die zeitliche Phasenverschiebung zwischen dem Choppersignal und dem Nutzsignal beträgt dabei etwa 1,2 ms.

Der Unterdruck in der Zwischenvakuumkammer wird durch ein hintereinander geschaltetes Pumpensystem von einer Vorpumpe (Fa. Pfeiffer, Duo 065D) und einer Turbomolekularpumpe (Fa. Pfeiffer, MTH 1601 P;  $1380 \text{ L s}^{-1}$ ) erzeugt.

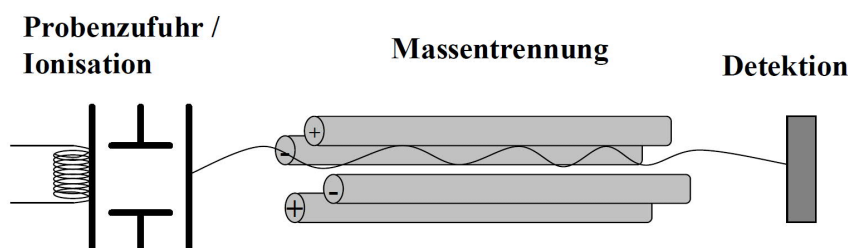
Nach dem Zerhacker passiert der Molekularstrahl einen weiteren Skimmer, um in die Messkammer zu gelangen. Hierbei wird der Druck abermals um zwei Größenordnungen reduziert, so dass in der Detektionskammer während der Messungen Drücke zwischen  $10^{-6}$  und  $10^{-8}$  mbar realisiert werden. Hierzu wird ebenfalls ein Pumpensystem aus Vor- (Fa. Pfeiffer, Duo 065D) und Turbomolekularpumpe (Fa. Pfeiffer, TPH 330) verwendet. Das Ziel

des Molekularstrahls in der Messkammer ist das im Strahlengang liegende Ionisationsfeld des Massenspektrometers. Die ideale Ausrichtung der gesamten Messapparatur erfolgt vor der Inbetriebnahme des Systems mithilfe eines Laserstrahls, der den Gang der Moleküle von dem Sondenausgang bis in die Hochvakuumkammer optisch sichtbar macht.

### **QMS – Detektion / Analyse des Messsignals**

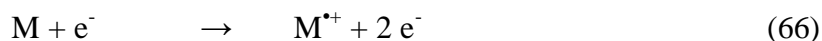
Die Analyse des Messsignals erfolgt durch das Quadrupol-Massenspektrometer QMG 422 der Firma Pfeiffer Vacuum. Das Prinzip dieser Analysemethode besteht darin, aus Molekülen durch ein Ionisationsverfahren Ionen zu erzeugen, die mithilfe eines Detektiersystems nach ihrem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis ( $m/z$ ) aufgezeichnet werden. Dieses Spektrometer besteht aus vier Funktionsteilen:

Der Probenzuführung im Einlasssystem, der Ionisation, dem Massentrennsystem und der Detektion. Das Einlasssystem (Vakuumsystem) muss sicherstellen, dass ein Hochvakuum ( $< 10^{-6}$  mbar) vorliegt.



**Abbildung 26:** Schematische Darstellung des Funktionsprinzips eines QMS.

Der Molekülstrahl gelangt in das Ionisationsfeld, wo Elektronen durch eine Glühkathode emittiert werden. Diese Elektronen stoßen nun mit den Molekülen und erzeugen positiv geladene (Radikal-)Kationen und weitere Elektronen nach:



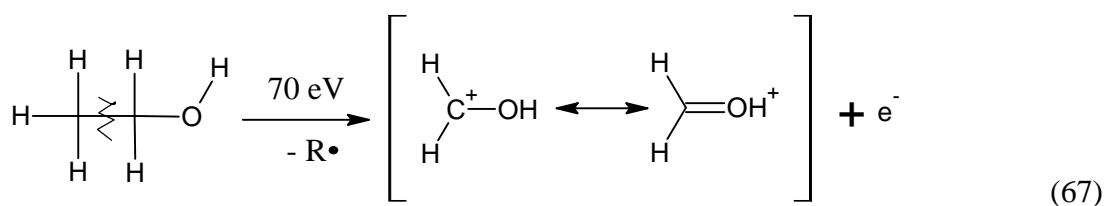
Durch die relativ hohe Energie (70 eV) bei der Elektronenstoßionisation liegt in der Regel ein Energieüberschuss vor, der zunächst an die einfach geladenen Molekülionen abgegeben wird. Die stark angeregten Schwingungs- und Rotationszustände der auf diese Art gebildeten primären Molekülionen relaxieren teilweise unter zahlreichen Bindungsbrüchen, wobei auch Stöße mit anderen Partikeln bei Energieübertragung eine Rolle spielen. Die maximale Ausbeute der so erzeugten Ionen wird bei einer Elektronenenergie von etwa 70 eV gebildet, wobei das Verhältnis von ionisierten zu unveränderten Molekülen nur ein Teil pro einer

Millionen Teilchen (1 ppmW – engl.: one part per million by weight) beträgt. In der Regel werden also komplexe Massenspektren mit zahlreichen Tochterionen bei einem geringen Anteil an Mutterionen (primäre Radikalkationen) gebildet [Cammann 2001].

Die durch Elektronenstoßionisation erhaltenen Spektren sind bei gleichen Energien jedoch identisch, so dass eine Vergleichbarkeit über spezielle Datenbanken gewährleistet ist.

Am Ende der Massentrennung nach  $m/z$  steht ein Sekundärelektronenvervielfacher (SEM – engl.: secondary electron multiplier) – auch als Channeltron (Fa. Pfeiffer, SEV 217) bezeichnet. Dort wird die Signalintensität durch einen großen Spannungsgradienten von 3,5 kV in eine Elektronenlawine übersetzt. Hierbei generiert ein einzelnes auf die Konversationsdynode treffendes Ion zwei bis drei Elektronen. In einer diskreten Dynodenkaskade wird nachfolgend eine erzielbare effektive Verstärkung von etwa  $10^8$  erreicht. Der SEM hat eine untere Nachweisgrenze von etwa  $10^{-18}$  A – das entspricht nur etwa sechs Ionen. Die Auffanganode leitet die Intensität des Signals an einen Vorverstärker (Fa. Pfeiffer, CP 400) weiter, der das Signal erfasst und auf dem PC der Messapparatur visualisiert.

Bei dem Massenspektrum von Ethanol (Abbildung 28 a)) findet man neben dem Mutterpeak ( $M^+$  bei  $m/z = 46$ ; Intensität  $I$  von etwa 20% relativ zum höchsten Peak) auch  $m/z = 45$  ( $M^{+}-1$ ;  $I \approx 50\%$ ) und  $m/z = 31$  (Hauptpeak). Der ( $M^{+}-1$ )-Peak entsteht durch die Abspaltung eines Wasserstoffradikals, während der Hauptpeak durch einen Bindungsbruch nach der  $\alpha$ -Spaltung (Gleichung 67) erfolgt. Bei dieser Ionisationsroute entsteht ein resonanzstabilisiertes Hydroxycarbeniumion durch die Abspaltung eines Methylradikals.

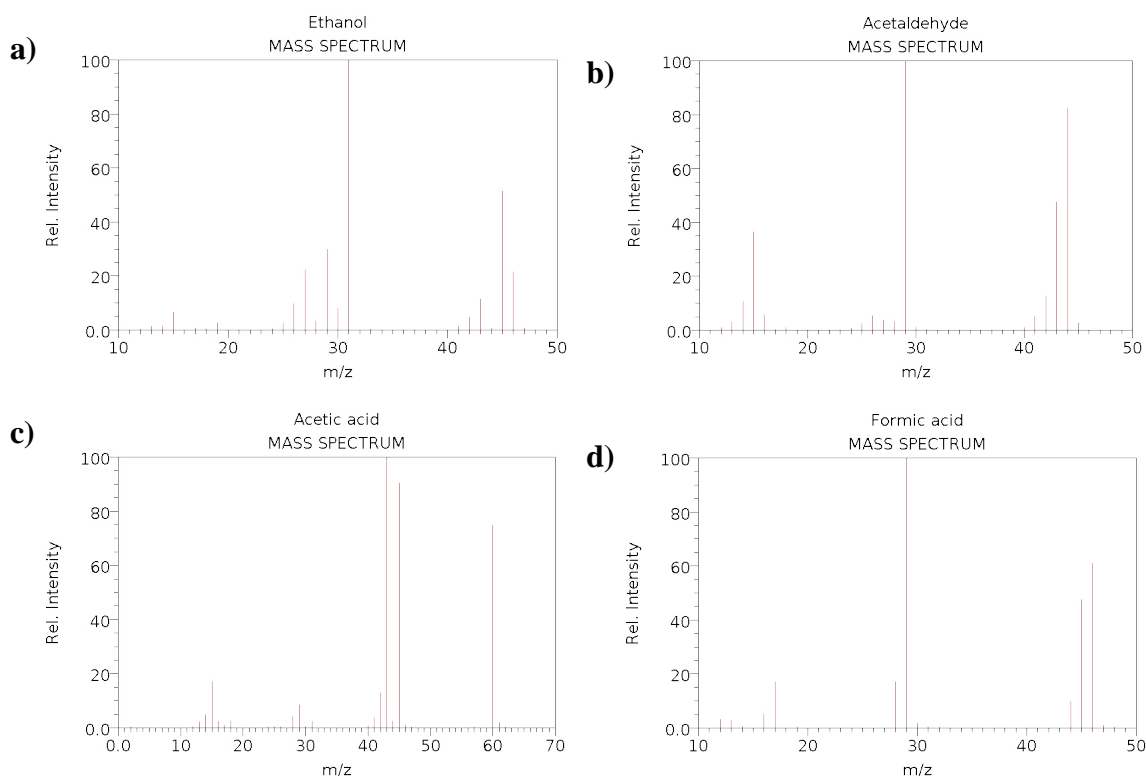


Bei höherwertigen Alkoholen (ab  $C_3$ ) wird zudem häufig ein Hauptpeak durch die Abspaltung von Wasser (bei  $M^{+}-18$ ) beobachtet [Vollhardt und Schore 2005].

Bei dem Zerfall von Carbonylverbindungen erfolgt zunächst meist eine  $\alpha$ -Spaltung. In dem Fall von Acetaldehyd (Abbildung 27 b)) entsteht dabei direkt der Hauptpeak: ein mesomeriestabilisiertes Formyl-Kation ( $m/z = 29$ , Gleichung 68).



Dieses Kation entsteht ebenfalls als Hauptionisationsprodukt nach Elektronenstoß mit Ameisensäuremolekülen (Abbildung 28 d))– hier allerdings durch die Abspaltung eines Hydroxylradikals ( $\text{OH}\cdot$ ). Der Hauptpeak der Essigsäure (Abbildung 28 c)) liegt bei  $m/z = 43$  und kann durch eine von zwei möglichen  $\alpha$ -Spaltungen erklärt werden (Abspaltung von der Hydroxylfunktion). Die Intensität der Abspaltung von der Methylgruppe  $\text{CH}_3$  ( $m/z = 45$ ) ist allerdings nur etwa 10% schwächer als bei  $m/z = 43$ .



**Abbildung 27:** Relative Detektionsintensitäten (bezogen auf den Hauptpeak) als Funktion von  $m/z$  für **a)** Ethanol (links oben); **b)** Acetaldehyd (rechts oben); **c)** Essigsäure (links unten) und **d)** Ameisensäure (rechts unten) [NIST 2014].

### **3.1.2 Adsorptions- / Desorptionsmessung und Auswertung**

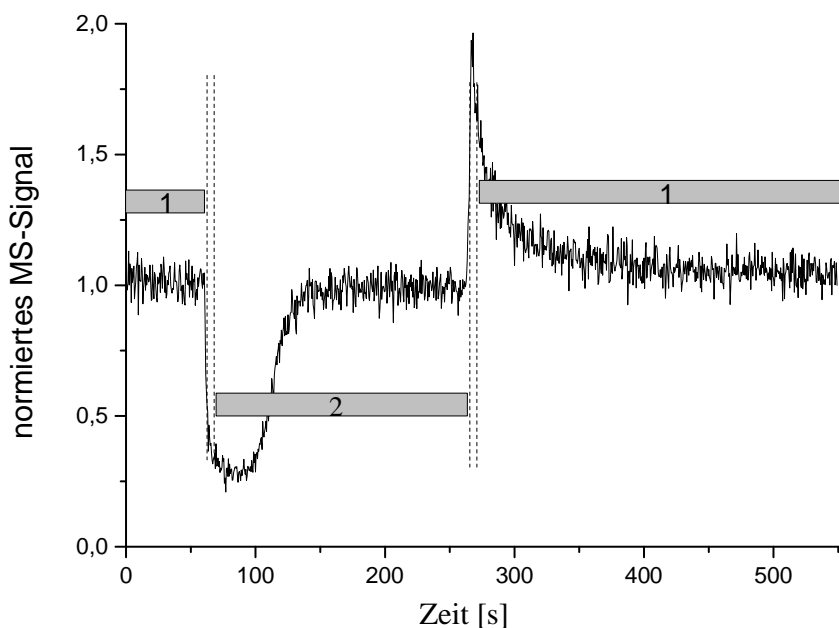
Zu Beginn eines jeden Messtages muss die für die Messungen dieser Arbeit benutzte Beschichtungstemperatur von 200 K am Kryostaten eingestellt werden. Nachdem dieser Wert erreicht wurde, erfolge die Beschichtung des Reaktors durch Deposition von Wasserdampf an den gekühlten Reaktorwänden. Hierzu werden die Ventile und Strömungsregler (Fa. Tylan General, FC 260) des Gasdosiersystems (Abbildung 22) so eingestellt, dass ein mit Wasserdampf gesättigter Stickstoff-Trägergasstrom durch die Sonde in den Strömungsreaktor gebracht wird. Bei allen Experimenten wird bei einem Gasfluss von 150 sccm für 30 Minuten bei einem Reaktordruck von 3 mbar beschichtet. Der Schrittmotor bewegt die beheizte Glassonde horizontal zwischen 0 cm (Position 1) und etwa 20 cm im Inneren des Reaktors mit einer Geschwindigkeit von etwa  $1,5 \text{ cm s}^{-1}$  hin und her. Vorige Arbeiten haben gezeigt, dass die Beschichtungslänge größer sein sollte, als die Messlänge – hier bei 15 cm (Position 2), da durch Ad- und Desorptionsprozesse des äußerst dynamischen Adsorbens Eis zunächst das zusätzliche Reservoir im Inneren des Reaktors ausgedünnt wird [Terziyski 2006]. Falls die Beschichtungstemperatur von 200 K von der Messtemperatur abweicht, wird im Anschluss an die Eisherstellung die gewünschte Messtemperatur eingestellt.

Danach erfolgt die Kalibration des Massenspektrometers. Hierzu werden die Ventile des Gasdosiersystems so reguliert, dass nun sowohl die Spurensubstanz durch die Glassonde, als auch Helium als Trägergas durch den zweiten Eingang in das Strömungsrohr gelangen. Die Gasflüsse werden zur Kalibration auf 1 sccm (Sonde) und 200 sccm (Trägergas) geregelt und der Druck im Reaktor auf genau 3 mbar eingestellt. Diese Werte gelten als Standard und können bei abweichenden bzw. sich unterscheidenden Messungen verglichen werden.

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Priorität auf die Variation von zwei verschiedenen Parametern gelegt: Zu der Bestimmung von Langmuir-Isothermen musste neben der Temperatur auch die Spurengas-Konzentration variiert werden. Die Temperatur wurde in 5 K-Schritten zwischen 190 und 220 K und die Konzentration – je nach Substanz – in einem Bereich zwischen  $10^{11}$  (Nachweisgrenze) und etwa  $5 \times 10^{12}$  Molekülen pro Kubikzentimeter verändert.

Die Detektion des Messsignals erfolgt alle 500 ms und wird durch das im Arbeitskreis programmierte Messprogramm visualisiert und gespeichert. Nach der Messung werden die Daten neu formatiert und mit einer speziellen Datenanalysensoftware (Origin 9.0 Pro) ausgelesen.

Eine typische Adsorptions- / Desorptionsmessung ist in Abbildung 28 dargestellt. Hierbei wurden zusätzlich die Sondenpositionen und Verweildauern in einer bestimmten Position durch die gelb unterlegten Bereiche angezeigt. Hierbei ist die Sondenposition 1, wie bereits weiter oben beschrieben, direkt vor dem 1. Skimmer (0 cm) und Sondenposition 2 (z.B. 15 cm) innerhalb des Reaktors (vgl. hierzu Abbildung 23).



**Abbildung 28:** Typisches Profil einer Ad- und Desorptionsmessung.

Das Profil lässt sich folgendermaßen erklären:

Zunächst ist ein konstanter Gasfluss in den Reaktor zu beobachten (bis etwa 60 s). Dann wird die Eisoberfläche durch die Rückwärtsbewegung der Sonde in den Reaktor (gestrichelte Linien bei circa 60 s in Abbildung 28) exponiert. Das Spurengas hat für einen gewissen Zeitraum nicht mehr die temperatur- und konzentrationsabhängige Ursprungsintensität (etwa zwischen 60 und 140 s). Danach stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Adsorptiv und Adsorbat ein und die ursprüngliche Intensität kann bei reversiblen Adsorptionsprozessen wieder beobachtet werden (140 s bis 270 s). Bei der Desorption wird die Sonde wieder in die Ausgangsposition (1) am Ende des Rohres gebracht. Durch die Reduktion des Partialdrucks der Spurenschubstanz verlassen die vormals physisorbierten Moleküle das Adsorbens und ein Intensitätsmaximum ist zu erkennen. Nach vollständiger Desorption der ehemals gebundenen Moleküle stellt sich wieder die Ursprungsintensität des Signals ein.

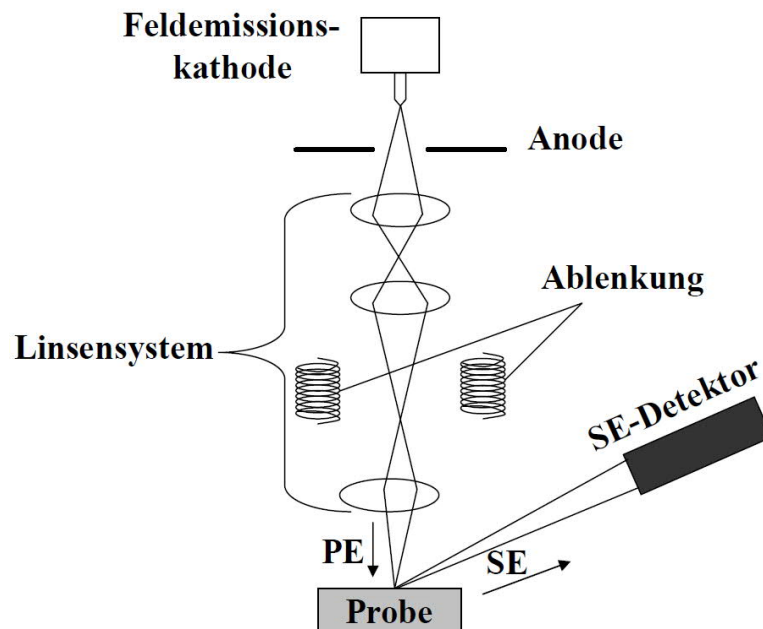
## 3.2 Elektronenmikroskopie von Eisoberflächen

Als Ergänzung zu den Arbeiten in dem Strömungsreaktor werden in dieser Arbeit morphologische Untersuchungen von Eisoberflächen durch eine Elektronenmikroskopie mittels ESEM-Technik (engl.: environmental scanning electron microscopy) durchgeführt. Der Hauptunterschied zu einem gewöhnlichen Rasterelektronenmikroskop besteht darin, dass das ESEM-Gerät bei weitaus höherem Druck arbeiten kann, das Wasserdampf als Restgas benutzt wird und somit eine gewünschte relative Luftfeuchtigkeit eingestellt werden kann. Die Verwendung von zusätzlichem Restgas (neben  $\text{H}_2\text{O}$  in der Regel auch  $\text{N}_2$  oder Ar) führt zu einer Ladungskompensation durch die Generierung von positiv geladenen Ionen durch die Reaktion mit Elektronen. Eine Beschichtung der Probe ist damit nicht vonnöten und die unbehandelte Morphologie einer Eisoberfläche kann direkt in dem Elektronenmikroskop beobachtet werden. Die Eisprobe kann zudem - entsprechend der Herstellungsmethode im Strömungsreaktor - in situ hergestellt werden. Hierzu muss lediglich der temperierbare Probenhalter gekühlt werden und eine Resublimation des Wasserdampfes bei Temperaturen oder Drücken oberhalb der Sublimationskurve (Abschnitt 2.2.3 - Abbildung 20) erzwungen werden. Um eine Kondensation des Wasserdampfes an den Wänden des Proberaumes zu verhindern, wurde der Dampf mithilfe einer Einlasssonde (Außendurchmesser: 6 mm) direkt auf den Probekörper geleitet.

Das ESEM des Arbeitskreises Prof. Epple der Universität Duisburg-Essen wurde für die Aufnahmen verwendet. Es handelt sich hierbei um ein Quanta 400 FEG der Firma FEI mit digitaler Bildauflösung und einer Vergrößerungsmöglichkeit, die sich im Bereich zwischen  $10$  und  $10^6$  befindet. Die geringste Auflösung beträgt 2 nm im Hochvakuumbetrieb bei einer kontinuierlichen Beschleunigung von 30 keV. Im ESEM-Modus dieses Gerätes können mikroskopische Bilder bei Drücken bis zu 40 mbar erstellt werden. Das FEI Quanta 400 FEG ist ein digitales, hochauflösendes Feldemissions-LowVacuum/ESEM-Rasterelektronenmikroskop und besteht insgesamt aus vier wesentlichen Komponenten.

Als Elektronenquelle dient bei der Feldemissionstechnik eine Feldemissionskathode (FEG – engl.: field emission gun). Diese besteht aus einer feinen Spitze, aus der durch das Anlegen einer sehr hohen elektrischen Feldstärke Elektronen austreten und auf das Linsensystem treffen. In der Linseneinheit werden die Elektronenstrahlen gebündelt und auf den Probenteller fokussiert. Nach der Wechselwirkung des Strahls mit der Probe entstehen Sekundärelektronen, die in Richtung des positiv geladenen Detektors beschleunigt werden. An dem Detektor durchläuft der Strahl einen Verstärker und wird in elektrische Spannung

umgesetzt. In einem Ablensystem wird die Spannung moduliert und das erzeugte Signal kann auf dem Monitor des Computers visualisiert werden.



**Abbildung 29:** Darstellung des schematischen Aufbaus eines Rasterelektronenmikroskops.



### 3.3 Röntgendiffraktion von Eisoberflächen

Alle elektromagnetischen Wellen zwischen 0,01 Å (harte Röntgenstrahlung) und 100 Å (weiche Röntgenstrahlung) lassen sich unter dem Begriff Röntgenstrahlung zusammenfassen. Diese Strahlungswellenlänge liegt also in dem Bereich von Atomabständen und eignet sich daher hervorragend dazu, die Kristallstruktur von Proben zu bestimmen. Sie kann durch eine starke Abbremsung von Elektronen (Bremsstrahlung mit kontinuierlichem Spektrum) oder durch hochenergetische Übergänge in den Elektronenhüllen von Atomen (charakteristische Röntgenstrahlung mit Linienspektrum) erzeugt werden.

In einer Röntgenröhre werden Elektronen von einer Glühkathode auf eine Anode gelenkt, an welcher sie stark abgebremst werden, wobei die Bremsstrahlung entsteht. Bei Stößen mit den Metallatomen können außerdem Elektronen herausgeschlagen werden – diese werden durch weiter außen sitzende Elektronen ersetzt, wobei zudem eine charakteristische Strahlung (z.B.  $K_\alpha$  oder  $K_\beta$ ) erzeugt wird.

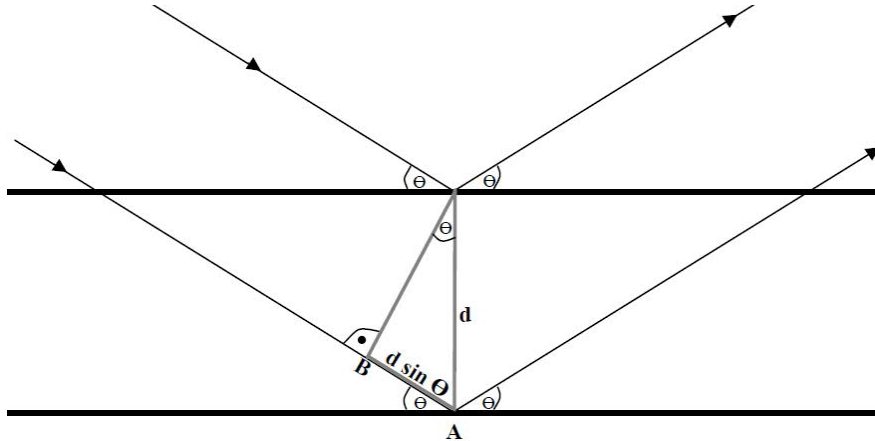
Die Interaktion zwischen Röntgenstrahlen und der Materie lässt sich in Absorption und Streuung unterteilen. Bei der Streuung macht man ausschließlich von dem Wellencharakter elektromagnetischer Strahlung Gebrauch. Geladene Teilchen (Elektronen) werden durch die elektromagnetische Welle in Schwingung gebracht. Nun wird von den schwingenden Elektronen ebenfalls eine ungerichtete elektromagnetische Welle, die annähernd als isotrope Kugelwelle beschrieben werden kann, ausgesandt. Interferenzen sorgen für eine Verstärkung oder eine Abschwächung durch die Überlagerung von kohärenten elektromagnetischen Wellen.

Eine periodische Anordnung der Atome in einem Kristall führt dazu, dass nur für einen geringen Anteil an Beugungswinkeln eine konstruktive Interferenz und so im Beugungsbild diskrete Intensitätsmaxima auftauchen. Diese Winkel lassen sich berechnen, in dem man die Beobachtung als Beugung an einem Gitter oder als Reflexion an Gitterebenen beschreibt [Wölper 2013]. Die konstruktive Interferenz an Gitterebenen ist möglich, wenn der zusätzliche Weg zu einer tiefer liegenden Ebene ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge  $\lambda$  ist und damit die Bragg'sche Gleichung erfüllt ist:

$$2 \times d \times \sin(\Theta_B) = n \times \lambda \quad (69)$$

Hierbei ist  $d$  der Abstand zwischen den Ebenen,  $\Theta_B$  der Beugungswinkel,  $\lambda$  die Wellenlänge und  $n$  eine natürliche Zahl. Abbildung 30 veranschaulicht diesen Zusammenhang graphisch. Gleichung 69 zeigt, dass zwei Parameter verändert werden müssen, um ein

Intensitätsmaximum zu erzeugen. In der Regel wird mit monochromatischer Röntgenstrahlung und variablem Beugungswinkel gearbeitet, da diese Methode deutlich einfacher zu realisieren ist.



**Abbildung 30:** Die Reflexion an einer Ebenenschar. Strecke AB  $\times 2$  ist der Umweg des reflektierten Strahls von der zweiten Ebene.

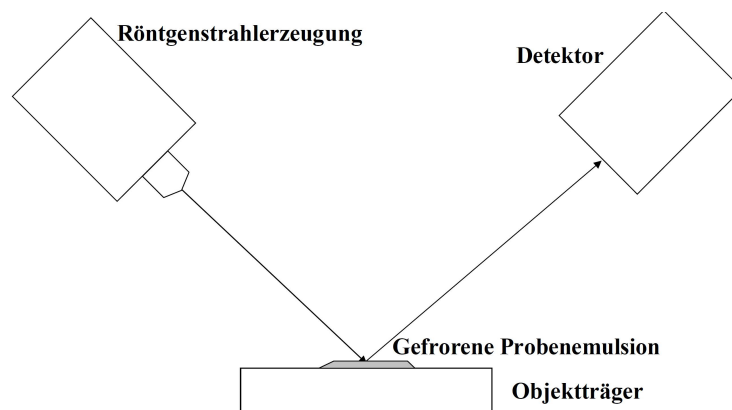
Die Diffraktogramme verschiedener Verbindungen unterscheiden sich charakteristisch in der Intensität und Lage der gemessenen Reflexe. Die Peaklagen sind nach der Bragg'schen Gleichung vom Abstand  $d$  der Netzebenen und der verwendeten Wellenlänge abhängig. Dadurch ergeben sich Informationen über die Gitterkonstanten des untersuchten Stoffes. Die Kristallitgröße der Probe kann über die Halbwertsbreite der Reflexe ermittelt werden.

Zudem kann die Kristallinität einer Probe durch die Reflexbreite eines erhaltenen Diffraktogramms bestimmt werden. Bei komplett amorphen Materialien fehlt durch eine nicht vorhandene Fernordnung der untersuchten Probe auch das charakteristische Beugungsmuster. Nanokristalline Proben sind an verbreiterten Reflexen zu erkennen und hochkristalline Probe mit einer ausgeprägten Fernordnung erzeugen schmale, scharfe Reflexe.

### **Pulverdiffraktometer**

Das Diffraktometer Panalytical Empyrean des Arbeitskreises Professor Eppe an der Universität Duisburg-Essen wurde in Reflexion mit der Bragg-Brentano Geometrie betrieben. Die Röntgenstrahlen werden an einer Kupfer-Anode ( $K_{\alpha}$ -Strahlung) erzeugt und gelangen mit einem definierten Winkel auf die Probe (Abbildung 31). Ein Zweikreis-Gonimeter (Theta/Theta Geometrie, maximaler Winkelbereich von  $0-168^{\circ}$ ) sorgt dabei dafür, dass die Probe in einer statischen, horizontalen Position in dem Strahlengang positioniert werden kann.

Normalerweise kann mit dem Panalytical Empyrean lediglich eine Vermessung von Pulverproben zwischen Raumtemperatur und etwa 900 °C erfolgen. Für die Herstellung von Eisoberflächen jeglicher Form wurde daher eine Veränderung des apparativen Aufbaus notwendig. Durch ein speziell an die Geometrie des Pulverdiffraktometers angepasstes Stickstoff-Kühlmodul, bei welchem die Geschwindigkeit des kalten Stickstoffstroms variiert und mit einem Heizelement regulierbar gewärmt werden konnte, gelang es mit etwas Feingefühl eine konstante gewünschte Temperatur bis zu 160 K ( $\pm 5$  K) auf dem gläsernen Probeträger einzustellen.



**Abbildung 31:** Anordnung der XRD- Messungen.

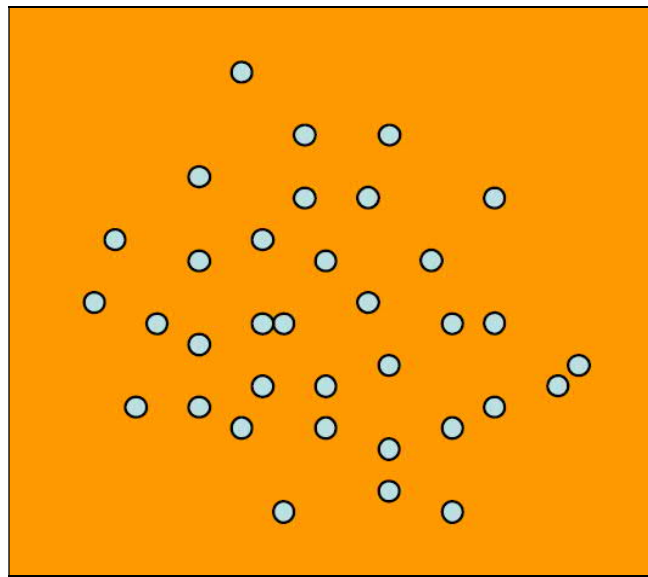
### **Probenvorbereitung**

Zunächst erfolgte die Herstellung der Proben direkt aus der flüssigen Phase. Diese Proben wurden entweder schon bei Raumtemperatur auf den Probenträger gebracht oder erst bei der gewünschten konstanten Temperatur aufgetropft. Bei dieser Art der Probenherstellung konnten große makroskopische Tropfen mit Durchmessern im Bereich von einigen Millimetern erzeugt werden. Beide Methoden führten in diesen Vorversuchen jedoch zu Textureffekten, die sich durch breitere und/oder intensivere (Spiegelung des Röntgenstrahls durch bestimmte Kristallflächen und Kristallebenen) Reflexe auszeichnen. Eine Vorbeugung gegen diese Textureffekte gelang durch die Erzeugung von einer Wasser-in-Öl-Emulsion (W/O) mit Wassertröpfchen die Durchmesser im Bereich von einigen Mikrometern besitzen [Chang et al. 1999].

Die Herstellung der wässrigen Phase – jeweils 30 Gewichtsprozent im Bezug auf das Gesamtgewicht der Probe – erfolgte zunächst mit reinem deionisiertem Wasser und später als wässrige Lösung mit bestimmten Additiven (z.B. Essigsäure). Die Ölphase besteht zu 90%wt aus handelsüblichem, zähflüssigem Paraffinöl und zu 10%wt aus Lanolin. Lanolin ist eine organische, wasserunlösliche und grenzflächenaktive Substanz, die das Sekret aus den

Talgdrüsen von Schafen bezeichnet. Durch das Homogenisieren dieser Proben mithilfe eines Reagenzglasschüttlers (Vortex Genie 2 – Fa. Scientific Industries) für etwa 10 Minuten entsteht eine milchähnliche Emulsion mit Wassertropfchengrößen im Bereich von einigen Mikrometern. Diese Proben wurden dann bei Raumtemperatur vor dem Herunterkühlen auf die gewünschte Temperatur auf dem Objektträger aufgebracht.

Durch das vermutlich heterogene Gefrieren der Probe mit Kühlraten um etwa  $15 \text{ K min}^{-1}$  entstanden fein verteilte Eiskristallen, die gut analysierbare Diffraktogramme (siehe Abschnitt 4.6.2) erzeugten.



**Abbildung 32:** Darstellung der dispergierten W/O-Emulsion. Die Wasserteilchen besitzen Größen um  $50 \mu\text{m}$  [Murray 2008].

## **4. Ergebnisse und Diskussion**

Zunächst werden in diesem Kapitel die Adsorptionsprozesse in dem beschichteten Strömungsrohrreaktor (CWFT – engl.: coated wall flow tube) vorgestellt. Dabei findet die Analyse der untersuchten Substanzen zunächst thermodynamisch statt, bevor die kinetische Auswertung mithilfe des „Kinetischen Modells“ (Abschnitt 2.2.2) beschrieben wird. In dem Kapitel über die kinetische Auswertung der beiden organischen Säuren (4.3.1.2) wird bei der Essigsäure neben den Geschwindigkeitskonstanten für Ad- und Desorption eine zusätzliche Information des Phasentransports durch die Geschwindigkeitskonstanten der Lösung  $k_{\text{sol}} \{s^{-1}\}$  und Segregation  $k_{\text{seg}} \{cm^3 s^{-1}\}$  innerhalb der kondensierten Eisphase (Parameter: Diffusionskoeffizient  $D \{cm^2 s^{-1}\}$ ) sowie die Eistiefe  $d \{cm\}$  gegeben. Bei dieser Substanz kann unter bestimmten Bedingungen eine längere Verweilzeit in der kondensierten Phase beobachtet werden. Bei dem kleineren Ameisensäure-Molekül hingegen kann das für eine Diffusion typische Adsorptionsprofil nicht beobachtet werden und die Messungen werden deshalb ohne zusätzliche Diffusionvorgänge ausgewertet.

Im Anschluss werden die Substanzen untereinander und mit der entsprechenden Literatur verglichen. Hierbei werden Aussagen bezüglich der Reaktivität verschiedener funktioneller Gruppen mit Eisoberflächen getroffen. Zuletzt werden die Morphologie und die Kristallstruktur des Adsorbens unter den experimentellen Temperatur- und Druckbedingungen analysiert.

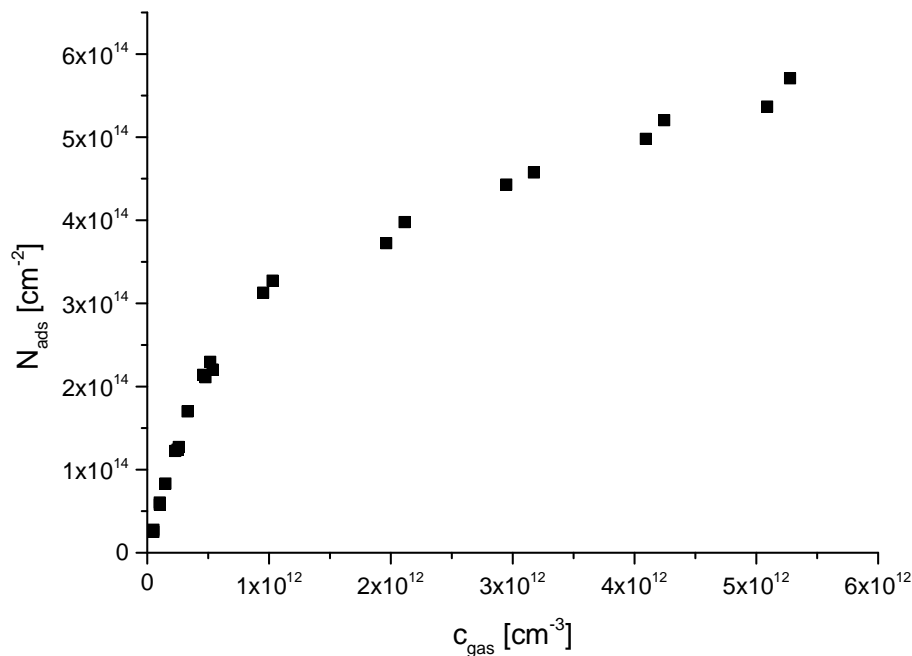
### **4.1 Wechselwirkung von Ethanol mit Eisoberflächen**

Die Wechselwirkung einer oxidierten Kohlenwasserstoffverbindung (OVOC) mit der Eisoberfläche wird zuerst an Hand von Ethanol untersucht. Etwaige Probleme durch auftretende intermolekulare Reaktionen in der Gasphase oder einen Diffusionvorgang in die Eisphase wurden in den veröffentlichten Arbeiten über die Ethanol-Eis-Wechselwirkung nicht berichtet [Sokolov und Abbatt 2002; Peybernes et al. 2004; Kerbrat et al. 2007]. In allen Literaturstellen konnte eine reversible Aufnahme dieses Spurengases beobachtet werden. Die Analyse der thermodynamischen Daten erfolgt jeweils mit Langmuir-Isothermen, welche in der Literatur eine ähnliche Größenordnung aufweisen. Die Thermodynamik der Aufnahme von Ethanol sollte daher gut zu beschreiben und mit der Literatur vergleichbar sein.

### 4.1.1 CWFT – Untersuchungen

#### 4.1.1.1 Thermodynamische Auswertung

Zu der thermodynamischen Auswertung wird die bereits beschriebene Vorgehensweise (Kapitel 3.1.2) angewendet. Zunächst erfolgt die Durchführung der Messungen bei sieben verschiedenen Temperaturen zwischen 190 K und 220 K. Dabei wird die Konzentration jeweils variiert, um eine Bestimmung der temperaturabhängigen Langmuir-Konstanten  $K_L$   $\{\text{cm}^3\}$  durchzuführen. Außerdem kann mit dieser Methode eine maximale Gleichgewichtsbedeckung der Oberfläche  $N_{\text{max}}$   $\{\text{cm}^{-2}\}$  approximiert werden.



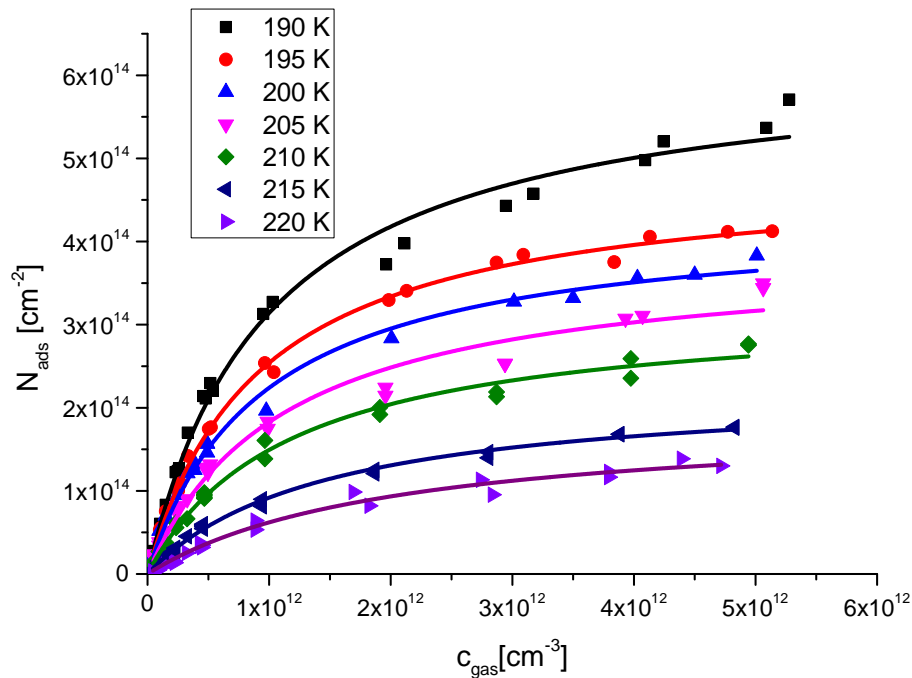
**Abbildung 33:** Auftragung der adsorbierten Ethanolmoleküle  $N_{\text{ads}}$  gegen die Gasphasenkonzentration  $c_{\text{gas}}$  bei einer Temperatur von 190 K.

#### Die Langmuir-Konstante $K_L$ $\{\text{cm}^3\}$

Die Datenpunkte liefern entsprechende Lagmuir-Isothermen, die im Folgenden durch gleichfarbige Linien repräsentiert werden. In Abbildung 34 wurde der beste Lagmuir-Isothermen-Fit ohne die Vorgabe einer maximalen Oberflächenbelegung  $N_{\text{max}}$  durchgeführt. Dort ist ein deutlicher Trend der Abnahme von  $N_{\text{max}}$  bei höheren Temperaturen zu erkennen. In den nachfolgenden Auswertungen wird die maximale Oberflächenbelegung jedoch auf

einen Mittelwert festgelegt, um die von Langmuir postulierten Gesetze für Isothermen einzuhalten und um die Langmuir-Konstanten  $K_L \{ \text{cm}^3 \}$  zu bestimmen.

Über den komplett untersuchten Temperatur- und Konzentrationsbereich ergibt sich eine Auftragung mit einer deutlich höheren Oberflächenaufnahme von Gasmolekülen bei niedrigen Temperaturen (Abbildung 34).

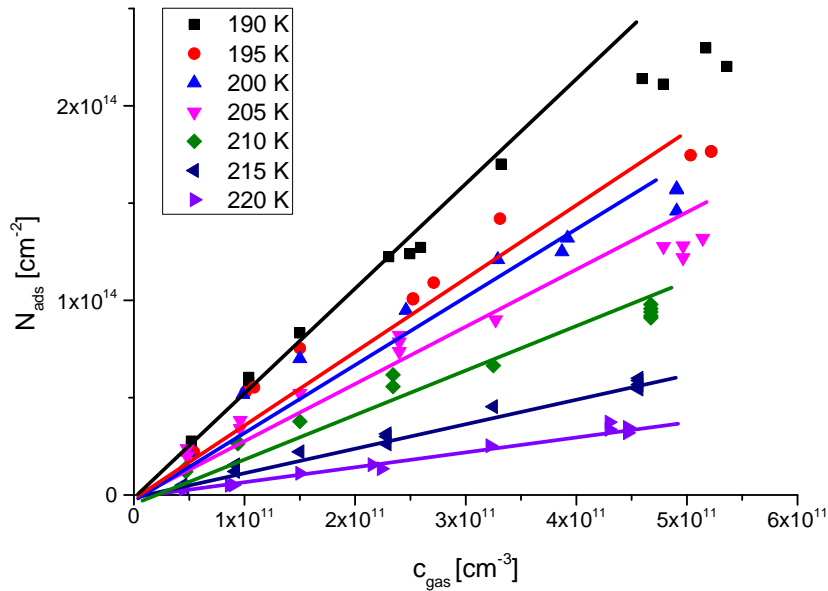


**Abbildung 34:** Ethanol: Auftragung der adsorbierten Moleküle  $N_{\text{ads}} \{ \text{cm}^{-2} \}$  gegen die Gasphasenkonzentration  $c_{\text{gas}} \{ \text{cm}^{-3} \}$  für den untersuchten Temperaturbereich.

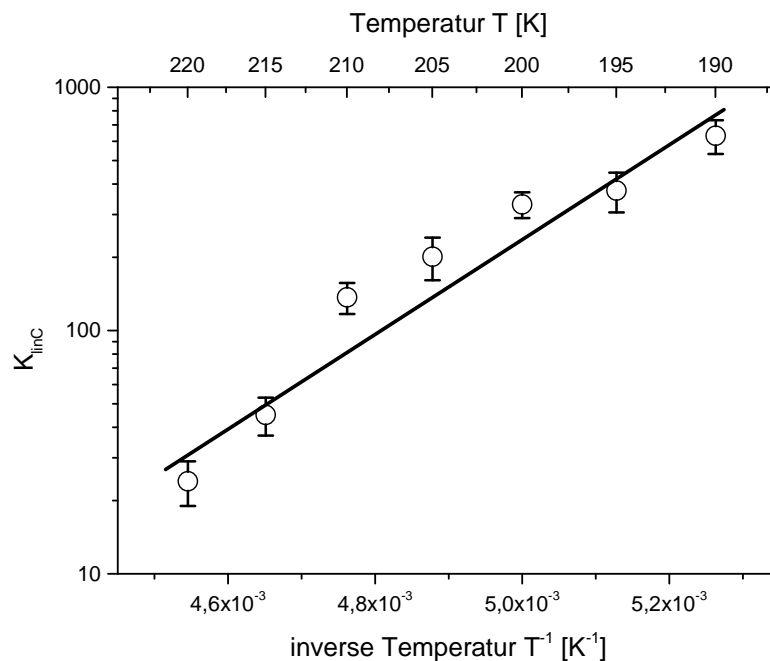
### Der Lineare Verteilungskoeffizient $K_{\text{LinC}} \{ \text{cm} \}$

Der anfangs beobachtbare, lineare Teil der Isothermensteigung der Auftragung der Oberflächenbedeckung  $N_{\text{ads}} \{ \text{cm}^{-2} \}$  auf der Ordinate gegen die Gasphasenkonzentration  $c_{\text{gas}} \{ \text{cm}^{-3} \}$  auf der Abszisse liefert den linearen Verteilungskoeffizienten  $K_{\text{LinC}} \{ \text{cm} \}$ . Dieser lineare Verteilungskoeffizient wird hier eingeführt, da die Ergebnisse vieler Veröffentlichungen ausschließlich durch die Angabe von  $K_{\text{LinC}}$  publiziert wurden [z. B. IUPAC 2007; Symington et al. 2012]. Die Vergleichbarkeit dieser Arbeit mit den Arbeiten anderer Arbeitskreise wird durch seine Bestimmung erhöht. Die Bestimmung dieses Koeffizienten erfolgt bei der Wechselwirkung von Ethanol mit Eisoberflächen bis zu einer Konzentration von etwa  $5 \times 10^{11}$  Molekülen pro Kubikzentimeter. Bei tiefen Temperaturen (190 K und 195 K) wird eine Abweichung von der Linearität bereits ab einer Konzentration

von  $3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  beobachtet, während bei hohen Temperaturen (215 K und 220 K) eine Linearität der initialen Steigung bei weitaus höheren Konzentrationen registriert wird. Abbildung 35 zeigt die initialen linearen Steigungen aller Isothermen, die zur Bestimmung des  $K_{\text{LinC}}$  dieser Arbeit verwendet wurden.



**Abbildung 35:** Auftragung des linearen Adsorptionsbereichs von Ethanol auf Eisoberflächen unterhalb einer Konzentration von  $5 \times 10^{11}$  Molekülen pro  $\text{cm}^3$  zur Bestimmung von  $K_{\text{LinC}}$ .



**Abbildung 36:** Auftragung der Zahlenwerte von  $K_{\text{LinC}}$  gegen die Temperatur. Je tiefer die Temperatur ist, desto steiler ist die initiale Steigung.



Abbildung 36 zeigt die Temperaturabhängigkeit dieses Verteilungskoeffizienten. Zudem sind die nach der Fehlerrechnung im Anhang bestimmten Fehlergrenzen von  $K_{\text{LinC}}$  angegeben.

Für den linearen Verteilungskoeffizienten ergibt sich der folgende Zusammenhang:

$$K_{\text{LinC}} = 6,5(\pm 1,0) \times 10^{-8} \times \exp\left\langle \frac{4420(\pm 550)}{T} \right\rangle \quad \{\text{cm}\}$$

Tabelle 6 fasst die gewonnenen Koeffizienten  $K_L$  und  $K_{\text{LinC}}$  für die Wechselwirkung von Ethanol mit Eisoberflächen bei geringen Gasphasenkonzentrationen zusammen.

**Tabelle 6:** Langmuir-Konstanten und lineare Verteilungskoeffizienten für die Adsorption von Ethanol auf Eis

T [K]	$K_L [\text{cm}^3] \times 10^{-14}$	$K_{\text{LinC}} [\text{cm}]$
190	$541 \pm 17$	$632 \pm 93$
195	$348 \pm 5$	$376 \pm 72$
200	$253 \pm 6$	$330 \pm 38$
205	$166 \pm 4$	$201 \pm 42$
210	$103 \pm 2$	$137 \pm 20$
215	$37 \pm 2$	$45 \pm 8$
220	$20 \pm 1$	$24 \pm 5$

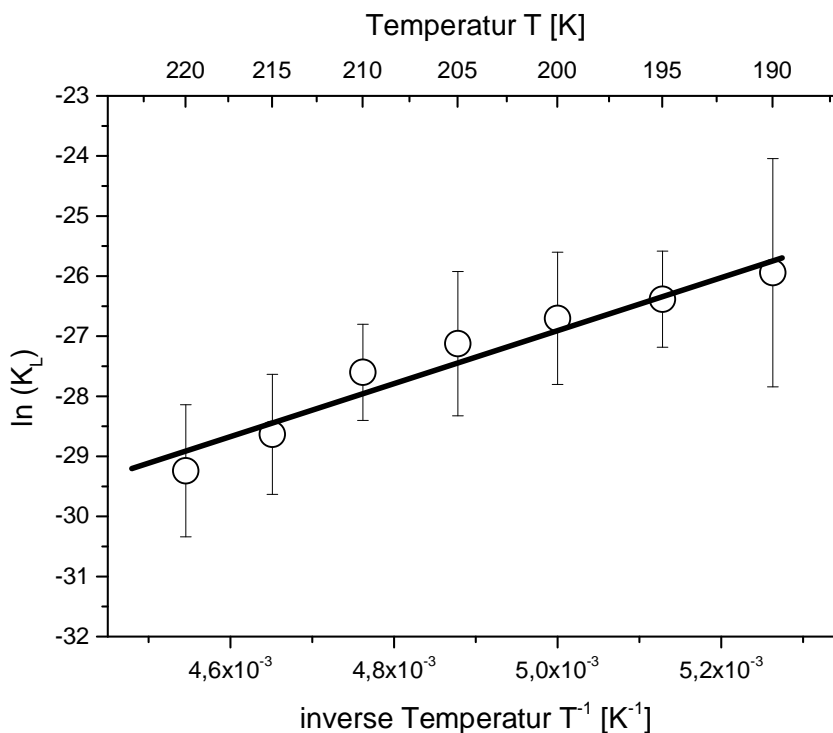
Mithilfe von beiden Koeffizienten kann eine Aussage über die Thermodynamik des Adsorptionsvorgangs getroffen werden. Die Beschreibung der Stärke der Wechselwirkung erfolgt, wie bereits in den Grundlagen erläutert über den Zahlenwert der Adsorptionseenthalpie  $\Delta H_{\text{ads}} \{\text{kJ mol}^{-1}\}$ . Diese Enthalpie wird durch eine van't Hoff-Auftragung bestimmt.

Hierbei wird der natürliche Logarithmus der Langmuir-Konstante  $\ln(K_L)$  als Funktion der reziproken Versuchstemperatur dargestellt. Nach Gleichung 42 aus dem Abschnitt 2.2.1 ist die Steigung dieser Geraden proportional zu der Adsorptionseenthalpie  $\Delta H_{\text{ads}}$ . In Abbildung 37 ist diese Auftragung für die Interaktion von Ethanol mit Eisoberflächen dargestellt. Die

Auswertung aller Messdaten für Ethanol mit dieser Methode ergibt eine Wechselwirkungsenthalpie mit der Eisoberfläche von:

$$\Delta H_{\text{ads}} = -37,6 (\pm 3,9) \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Für die Berechnung der Fehlergrenzen werden im Anhang (Kapitel 7.1 – Fehlerrechnung) zu dieser Arbeit die Formeln A-16 bis A-25 benötigt.



**Abbildung 37:** Van't Hoff-Auftragung zur Bestimmung der AdsorptionSENTHALPIE  $\Delta H_{\text{ads}}$  von Ethanol auf Eis bei einer maximalen Oberflächenbelegung von  $N_{\text{max}} = 3,5 \times 10^{14}$  Molekülen pro Quadratzentimeter.

### Der dimensionslose Verteilungskoeffizient $K \{-\}$

Um die Entropie des Adsorptionsvorgangs  $\Delta S_{\text{ads}}$   $\{J \text{ mol}^{-1} K^{-1}\}$  zu erhalten, benötigen wir einen dimensionslosen Verteilungskoeffizienten  $K \{-\}$ . Über das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen eines idealen Gases von  $1,7 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$  kann aus dem linearen Verteilungskoeffizienten  $K_{\text{LinC}}$  der dimensionslose Verteilungskoeffizient  $K$  durch die multiplikative Verknüpfung beider Größen bestimmt werden [Symington et al. 2010]. Eine Auftragung des natürlichen Logarithmus von  $K$  gegen  $T^{-1}$  liefert nach van't Hoff nicht nur die Wechselwirkungsenthalpie bei der Adsorption sondern ebenfalls die Entropie der Adsorption,

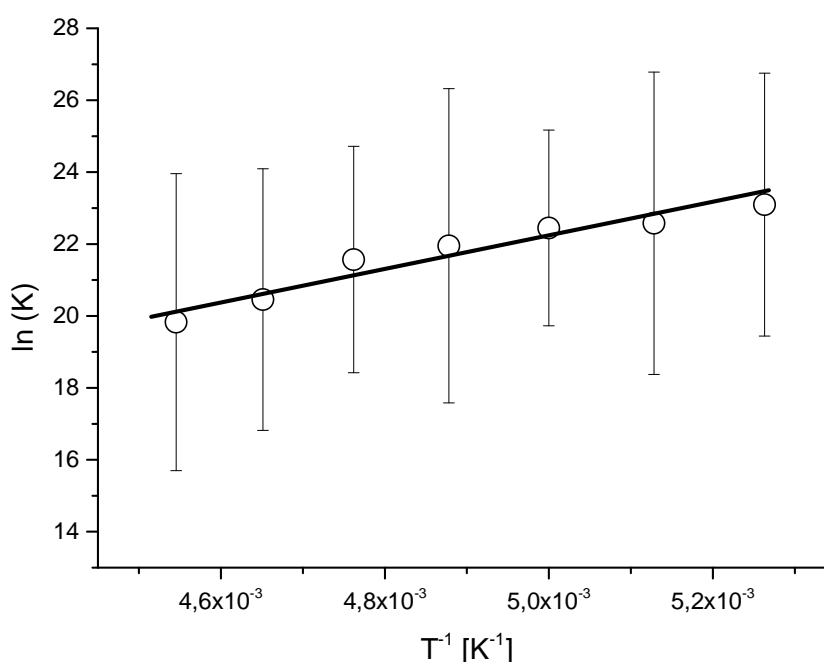
die aus dem y-Achsenabschnitt berechnet werden kann. Abbildung 39 zeigt diese Auftragung für Ethanol. Es ergibt sich ein Wert von:

$$\Delta S_{\text{ads}} = -9,1 (\pm 24,6) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

Die Adsorptionsenthalpie beträgt:

$$\Delta H_{\text{ads}} = -36,7 (\pm 7,4) \text{ kJ mol}^{-1}.$$

In diesem Fall unterscheiden sich die Enthalpien beider Methoden also lediglich um 0,9 kJ mol<sup>-1</sup>. Wie erwartet liefern die beiden unterschiedlichen Methoden zu der Bestimmung der Adsorptionsenthalpie  $\Delta H_{\text{ads}}$  sehr ähnliche Ergebnisse, die innerhalb der Fehlergrenzen miteinander übereinstimmen. Beide Auswertungsmethoden eignen sich also gut, um die Thermodynamik des Adsorptionsvorgangs zu beschreiben, wobei die erste Methode genauere Werte liefert, da alle Datenpunkte berücksichtigt werden. Im Folgenden werden jeweils beide Methoden diskutiert, um das Sorptionsverhalten der untersuchten Spurengase zu beurteilen.



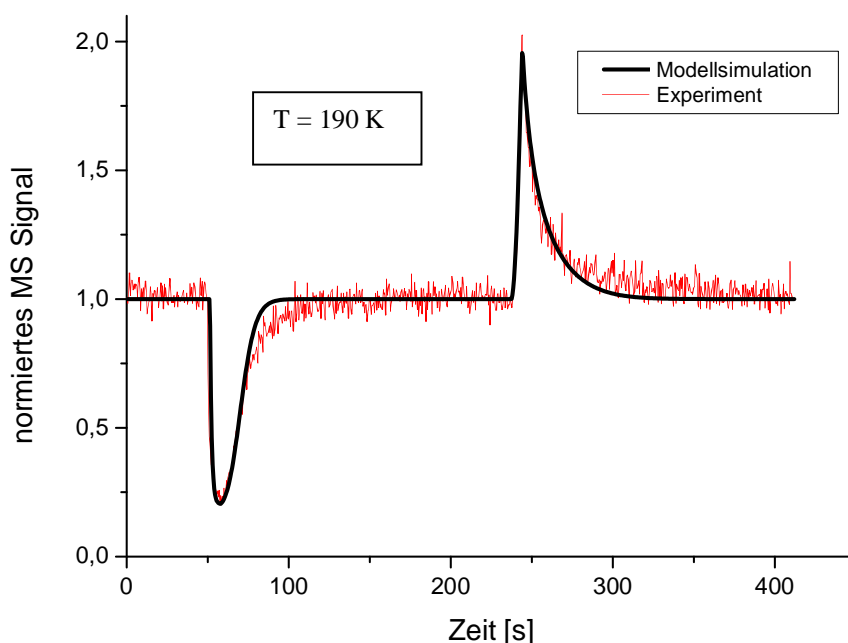
**Abbildung 38:** Diagramm zur Bestimmung von Adsorptionsenthalpie und Adsorptionsentropie mittels dimensionslosem Verteilungskoeffizienten K.

Die Bestimmung der Adsorptionsentropie dient zum Einen einem Vergleich der Substanzen untereinander und zum Anderen, diese Werte mit der von Pictet-Trouton postulierten Regel für die Verdampfungsentropie  $\Delta S_{\text{eva}}$  idealer Gase (circa 85 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) zu vergleichen und mögliche Unterschiede zu  $\Delta S_{\text{ads}}$  zu diskutieren.

#### 4.1.1.2 Kinetische Auswertung

Zu der Auswertung an Hand des „Kinetischen Modells“ mussten die Messdaten zunächst so bearbeitet werden, dass dieses Programm sie auslesen kann. Danach konnten neben den thermodynamischen Größen aus dem vorigen Abschnitt auch kinetische Parameter, also die Geschwindigkeitskonstante der Ad- oder Desorption,  $k_{\text{ads}} \{\text{cm}^3 \text{s}^{-1}\}$  und  $k_{\text{des}} \{\text{s}^{-1}\}$  sowie eine zusätzliche Information über die maximale Oberflächenbelegung einzelner Messungen  $c_{\text{s,max}} \{\text{cm}^{-2}\}$ , gewonnen werden, die ohne Berücksichtigung der Diffusion in den Bulk dem  $N_{\text{max}}$  aus der thermodynamischen Auswertung entspricht.

Auf Grund der großen Anzahl an Messungen – für Ethanol allein wurden 145 einzelne, auswertbare Adsorptionsprofile aufgenommen – wird jeweils nur ein temperaturbezogener Mittelwert der bestimmten Koeffizienten für die jeweilige Substanz am Ende des entsprechenden Teilabschnitts angegeben. Dieses Procedere wird exemplarisch am Beispiel Ethanol genauer aufgezeigt – die Auswertung der nachfolgenden Substanzen beschränkt sich auf eine verkürzte Präsentation.

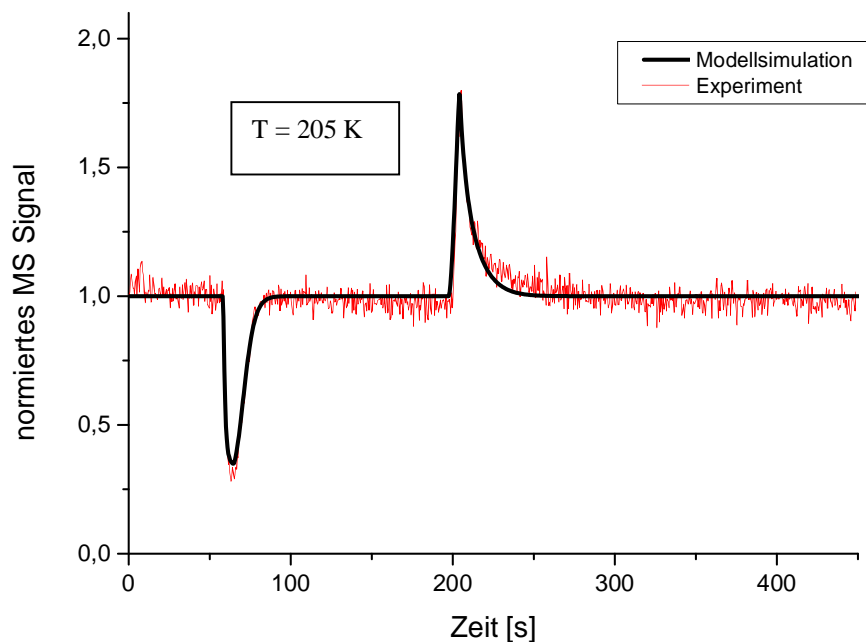


**Abbildung 39:** Adsorptions- / Desorptionsprofil von Ethanol auf Eisoberflächen bei einer Temperatur von 190 K und Konzentration von  $9 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ . Die anderen Koeffizienten sind  $k_{\text{ads}} = 1,85 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1}$ ,  $k_{\text{des}} = 0,04 \text{ s}^{-1}$  und  $c_{\text{s,max}} = 4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ .

In den Abbildungen 39-41 werden jeweils Modellsimulationen (schwarze Linien) für die Wechselwirkung von Ethanol mit Eisoberflächen mit den entsprechenden Experimenten (rote Linien) für verschiedene Temperaturen verglichen. Hierbei wird der komplett untersuchte

Temperaturbereich zwischen 190 und 220 K durch repräsentative Messungen bei 190 K, 205 K und 220 K abgedeckt, um den Einfluss der Temperaturabhängigkeit zu visualisieren. Zudem wurde darauf geachtet, dass die Konzentrationen der Messungen vergleichbar sind, um die Profile besser miteinander vergleichen zu können.

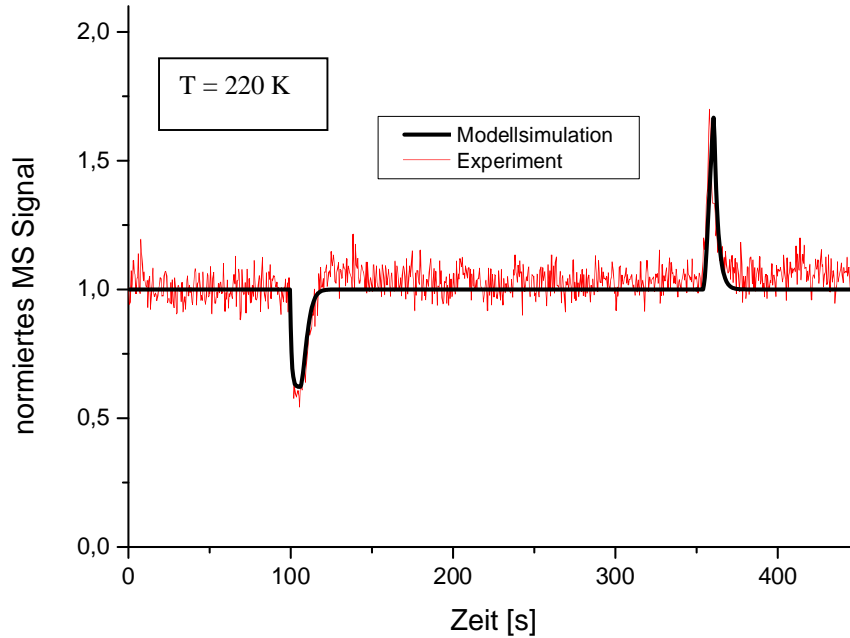
In den Abbildungsbeschriftungen finden sich neben den experimentellen Daten (Konzentration und Temperatur) bereits die durch die beste Anpassung mit dem Simulationsmodell bestimmten kinetischen Parameter  $k_{\text{ads}}$ ,  $k_{\text{des}}$  und  $c_{\text{s,max}}$ . Diese werden zudem in der folgenden Tabelle (Tabelle 7) dargestellt. Wie zu erwarten, findet eine gesteigerte Aufnahme auf dem Adsorbens statt, wenn die Temperatur gering ist.



**Abbildung 41:** Adsorptions- / Desorptionsprofil von Ethanol auf Eisoberflächen bei einer Konzentration von  $c = 1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  und einer Temperatur von 205 K. Weitere Koeffizienten lauten:  $k_{\text{ads}} = 1,95 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{\text{des}} = 0,15 \text{ s}^{-1}$  und  $c_{\text{s,max}} = 3,5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ .

Bei der Anzahl der maximalen Oberflächenbelegung  $c_{\text{s,max}}$  bildet sich über den untersuchten Temperaturbereich eine Tendenz zu einem verringerten Zahlenwert bei höheren Temperaturen aus. Im Mittel fällt auf, dass sich die maximale Oberflächenbelegung bei der Adsorption von Ethanol an Eisoberflächen zwischen 190 und 220 K um 30% verringert. Auch die thermodynamische Auswertung (vgl. Abbildung 34) unterstützt diese Beobachtung. Bei hohen Temperaturen verringert sich die Aufnahmekapazität der Oberfläche. Die bei der Simulation verwendeten Werte für die  $c_{\text{s,max}}$  liegen für Ethanol um  $3,5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  und sind in guter Übereinstimmung mit identischen Versuchsaufbauten [Behr et al. 2006], allen anderen

Literaturstellen [Winkler et al. 2002; Peybernes et al. 2004; Kerbrat et al. 2007; Symington et al. 2012] sowie der thermodynamischen Auswertung dieser Arbeit.



**Abbildung 41:** Adsorptions- / Desorptionsprofil von Ethanol auf Eisoberflächen bei einer Temperatur von 220 K und einer Konzentration von  $c_{\text{gas}} = 5,5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ . Die weiteren Parameter sind  $k_{\text{ads}} = 2,07 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{\text{des}} = 0,92 \text{ s}^{-1}$  und  $c_{\text{s,max}} = 2,5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ .

Eine Zusammenfassung der kinetischen Parameter sowie der resultierenden Langmuir-Konstanten durch die Analyse mit dem Modell gibt Tabelle 7.

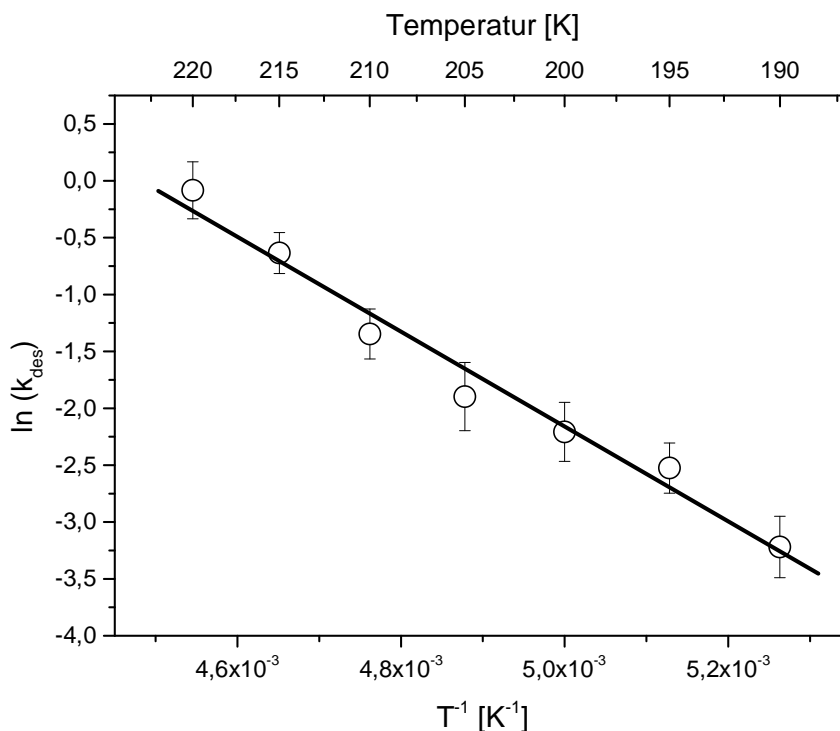
**Tabelle 7:** Geschwindigkeitskonstanten und Langmuir-Konstante aus dem kinetischen Modell für die Adsorption von Ethanol auf Eis.

T [K]	$k_{\text{des}} [\text{s}^{-1}]$	$k_{\text{ads}} [\text{cm}^3 \text{s}^{-1}]$ $\times 10^{-13}$	$K_L [\text{cm}^3]$ $\times 10^{-14}$
190	$0,04 \pm 0,00$	$1,85 \pm 0,11$	$462,5 \pm 37,5$
195	$0,08 \pm 0,01$	$1,89 \pm 0,10$	$236,3 \pm 27,2$
200	$0,11 \pm 0,01$	$1,92 \pm 0,13$	$174,5 \pm 21,0$
205	$0,15 \pm 0,01$	$1,95 \pm 0,10$	$130,0 \pm 12,2$
210	$0,26 \pm 0,02$	$1,99 \pm 0,13$	$76,5 \pm 7,9$
215	$0,53 \pm 0,03$	$2,03 \pm 0,18$	$38,3 \pm 5,8$
220	$0,92 \pm 0,05$	$2,07 \pm 0,21$	$22,5 \pm 3,5$

Tabelle 7 zeigt neben der guten Übereinstimmung der  $K_L$ -Werte mit der thermodynamischen Auswertung (vgl. Tabelle 6), dass die Geschwindigkeitskonstante der Desorption  $k_{\text{des}}$  nach den experimentellen Daten für die Wechselwirkung von Ethanol mit Eisoberflächen der Temperatur exponentiell abhängig ist. Diese Temperaturabhängigkeit wurde ebenfalls durch frühere, bereits in diesem Arbeitskreis durchgeführte Experimente mit anderen kurzkettigen, oxidierten Kohlenwasserstoffverbindungen formuliert [Behr et al. 2006; Terziyski 2006; Nehme 2010; Scheiff 2011]. Die Adsorptionsgeschwindigkeitskonstante  $k_{\text{ads}}$  für die Adsorption von Ethanol an Eis besitzt ebenso wie  $k_{\text{ads}}$  für Aceton nur eine gering ausgeprägte Temperaturabhängigkeit und liefert ebenso eine gute Übereinstimmung mit den anderen Veröffentlichungen des Arbeitskreises.

Zur Ermittlung der Aktivierungsenergie der Desorption  $E_{A,\text{des}}$   $\{\text{kJ mol}^{-1}\}$  kann bei bekannter Desorptionsgeschwindigkeitskonstante  $k_{\text{des}}$  eine Arrhenius-Auftragung benützt werden. Hierbei wird der natürliche Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante ( $\ln(k_{\text{des}})$ ) gegen die inverse Temperatur  $T^{-1}$   $\{\text{K}^{-1}\}$  aufgetragen (vergleiche Reaktion 49 in Abschnitt 2.2.1). Die Steigung der entstehenden Gerade ist proportional zu der Aktivierungsenergie. Die Bestimmung von  $E_{A,\text{des}}$  für Ethanol ist in Abbildung 42 gezeigt.

Für die Auswertung durch eine Arrhenius-Auftragung ergibt sich eine Aktivierungsenergie  $E_{A,\text{des}}$  von  $34,8 (\pm 5,9) \text{ kJ mol}^{-1}$  für die Desorption.



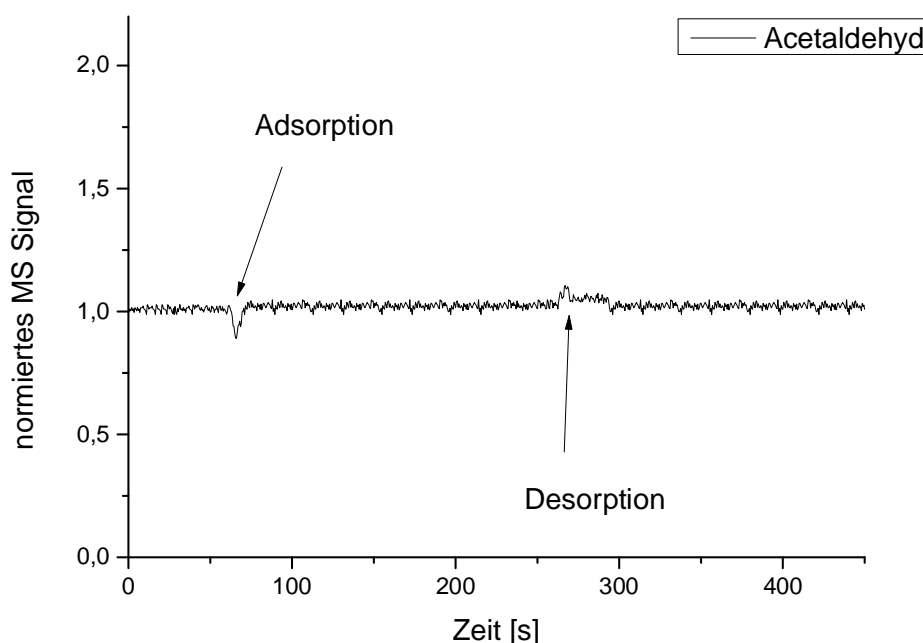
**Abbildung 42:** Arrhenius-Auftragung zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der Desorption für Ethanol.

## 4.2 Wechselwirkung von Acetaldehyd mit Eisoberflächen

### 4.2.1 CWFT – Untersuchungen

#### 4.2.1.1 Thermodynamische Auswertung

Die zweite untersuchte Substanz, bei der reversible Adsorption beobachtet werden kann, ist Acetaldehyd. Im Gegensatz zu den komplikationslosen Messungen mit Ethanol besitzt Acetaldehyd jedoch auf Grund seines hohen Dampfdrucks deutlich veränderte Adsorptionseigenschaften. Abbildung 43 zeigt eine typische Messung mit Acetaldehyd. Trotz einer hohen Konzentration ist die Aufnahme des Aldehyds mit dem gewählten Versuchsaufbau kaum nachzuweisen.

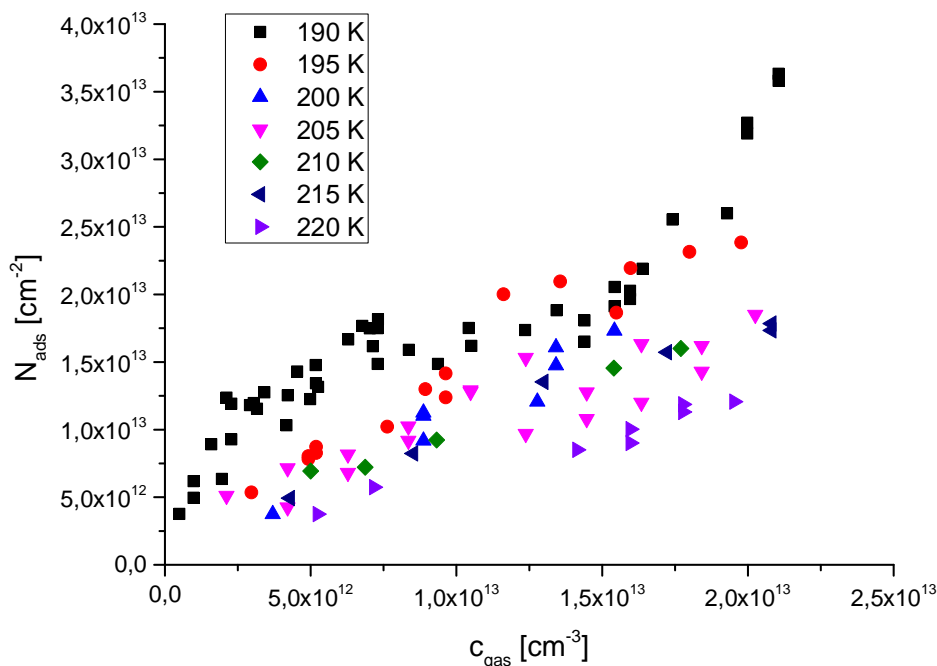


**Abbildung 43:** Typische Adsorptions- / Desorptionsmessung von Acetaldehyd auf Eis. Die Messung wurde bei 200 K durchgeführt. Die Konzentration liegt bei  $2,2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ .

Aufgrund dieser schwer auswertbaren Profile musste die Konzentration des Acetaldehyds deutlich erhöht werden, um die typischen Adsorptionsprofile zu beobachten. Durch Konzentrationssteigerungen auf bis zu  $3 \times 10^{13}$  Molekülen pro Kubikzentimeter und die Bestimmung der Flächenintegrale bei Ad- und Desorption konnte für Acetaldehyd ebenfalls ein  $N_{\text{ads}} - c_{\text{gas}}$ -Diagramm erstellt werden.



Diese Auftragung ist in Abbildung 44 dargestellt und zeigt die experimentellen Rohdaten, die nur eine schwache Temperaturabhängigkeit aufweisen. Auf Grund der überwiegend sehr geringen Flächen unter-/ bzw. oberhalb der Normalen besitzen die erhaltenen adsorbierten Acetaldehyd-Moleküle einen erhöhten relativen Fehler und streuen stark.



**Abbildung 44:** Experimentelle Rohdaten der Adsorption von Acetaldehyd auf Eisoberflächen. In dieser Abbildung sind die pro  $\text{cm}^2$  adsorbierten Moleküle gegen die Gasphasenkonzentration in Teilchen pro  $\text{cm}^3$  aufgetragen.

Die Aufnahme an Acetaldehyd auf Eisoberflächen erreicht mit der Konzentrationserhöhung bei den tiefsten Temperaturen nur maximale Oberflächenbelegungen  $N_{\text{max}}$  um  $4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ . Die Wechselwirkung von Acetaldehyd mit Eisoberflächen ist daher nur schwach ausgeprägt.

Tabelle 8 fasst nun die linearen Verteilungskoeffizienten  $K_{\text{LinC}}$  für die Wechselwirkung von Acetaldehyd mit Eisoberflächen zusammen. Dieser Verteilungskoeffizient wurde ebenfalls wie in Abschnitt 4.1.1.1 bei den Ethanol-Experimenten bestimmt – allerdings mit dem Unterschied, dass Messwerte bis zu einer Gasphasenkonzentration von  $3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  für die Bestimmung berücksichtigt wurden.

Die initialen Steigungen sind bei Acetaldehyd sehr gering und liegen in einem Bereich zwischen 4 cm und 0,5 cm. Durch die beschriebenen Probleme bei der Bestimmung der

adsorbierten Moleküle  $N_{\text{ads}}$  besitzen diese Verteilungskoeffizienten zudem hohe relative Fehler.

**Tabelle 8:** Lineare Verteilungskoeffizienten von Acetaldehyd mit Eis

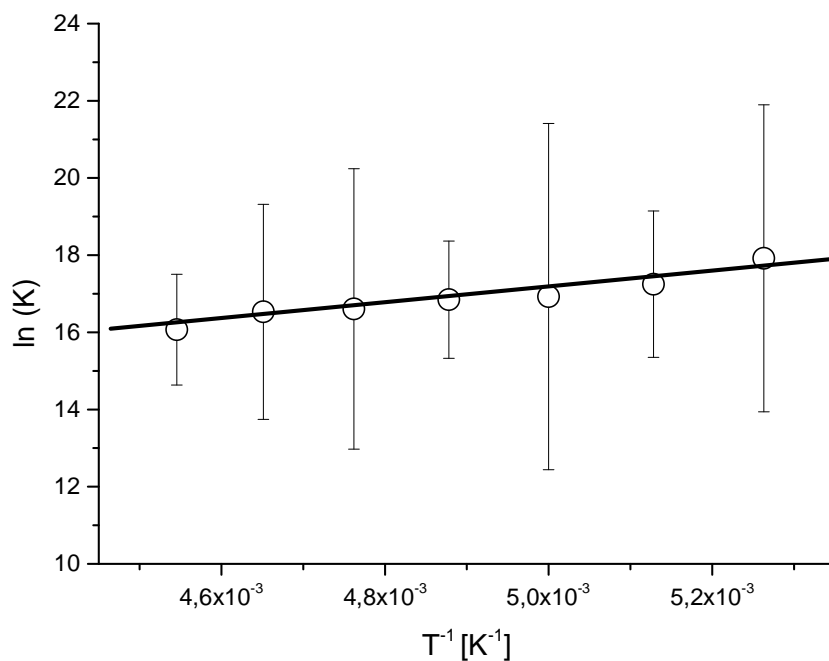
<b>T [K]</b>	<b><math>K_{\text{LinC}}</math> [cm]</b>
190	$3,56 \pm 0,79$
195	$1,82 \pm 0,20$
200	$1,32 \pm 0,35$
205	$1,22 \pm 0,11$
210	$0,96 \pm 0,21$
215	$0,89 \pm 0,15$
220	$0,56 \pm 0,06$

Eine Auftragung des Logarithmus des dimensionslosen Verteilungskoeffizienten  $K$  gegen die inverse Temperatur liefert eine Adsorptionseenthalpie von:

$$\Delta H_{\text{ads}} = -18,2 (\pm 4,0) \text{ kJ mol}^{-1}.$$

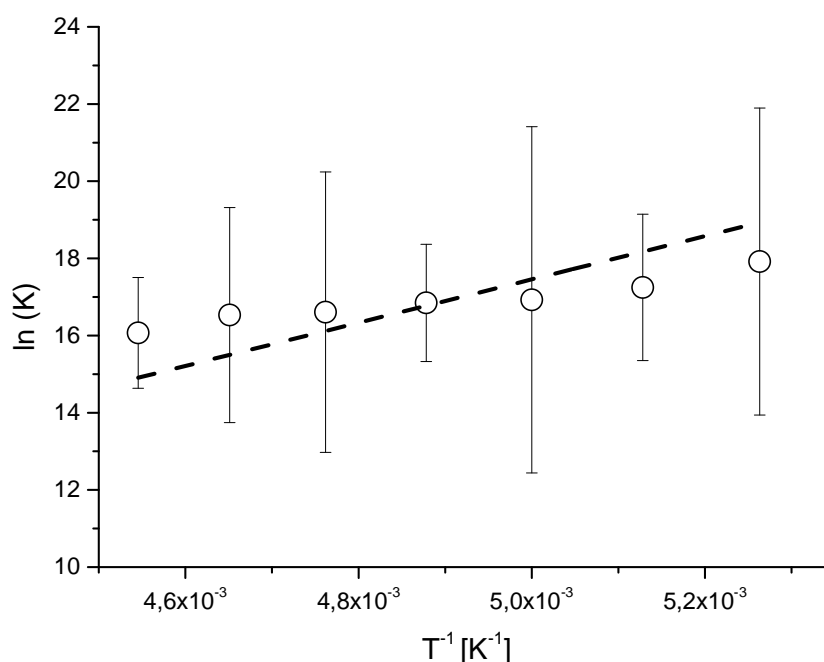
Die Adsorptionseentropie ist:

$$\Delta S_{\text{ads}} = -51,2 (\pm 12,1) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$



**Abbildung 45:** Van't Hoff-Auftragung zur Bestimmung der Adsorptionseenthalpie von Acetaldehyd auf Eisoberflächen.

Nach Petitjean et al. [Petitjean et al. 2009] sollte diese Auftragung einen Ordinatenschnittpunkt bei -10,58 besitzen, da die Adsorptionsentropie  $\Delta S_{\text{ads}}$  dieser Veröffentlichung entsprechend einen zu der Verdampfungsentropie  $\Delta S_{\text{eva}}$  von Flüssigkeiten vergleichbaren Wert nach Pictet-Trouton'scher Regel bei etwa  $-85 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  annehmen sollte. Wenn man Abbildung 45 dorthin gehend verändert, erhält man die folgende Auftragung (Abbildung 46) mit einer Adsorptionsenthalpie von  $-46,6 (\pm 0,6) \text{ kJ mol}^{-1}$ .



**Abbildung 46:** Adsorptionsenthalpiebestimmung mit Hilfe der Trouton'schen Regel ( $\Delta S_{\text{ads}} \approx \Delta S_{\text{eva}}$ ) [Petitjean et al. 2009].

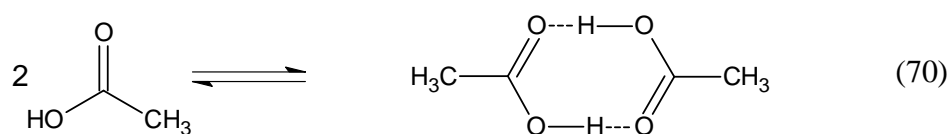
Die Messungen an sich werden dabei allerdings nur schlecht repräsentiert, weshalb in der anschließenden Diskussion in Abschnitt 4.4 die Bestimmung der Adsorptionsenthalpie für die Wechselwirkung von Acetaldehyd mit Eisoberflächen durch die van't Hoff-Auftragung aus Abbildung 45 herangezogen wird. Eine Adsorptionsenthalpie in dem Bereich um  $-50 \text{ kJ mol}^{-1}$  für Acetaldehyd scheint nach den Messungen zudem sehr unwahrscheinlich, da bei der Anzahl der adsorbierten Moleküle lediglich eine schwach ausgeprägte Temperaturabhängigkeit beobachtet wurde.

Auf eine Auswertung der Messungen von Acetaldehyd mit dem kinetischen Modell wird in dieser Arbeit wegen einer zu geringen Signalintensität (geringes Signal-Rausch-Verhältnis) – vergleiche hierzu das Adsorptionsprofil von Acetaldehyd in Abbildung 43 – verzichtet.

## 4.3 Wechselwirkung von Ameisensäure und Essigsäure mit Eisoberflächen

### 4.3.1 Das Problem der Dimerenbildung bei kurzkettigen Carbonsäuren

Auf Grund der hohen Polarität der kurzkettigen Carbonsäuren kommt es in der Gasphase häufig zu einer Assoziation von einzelnen Molekülen [Chao und Zwolinski 1978; Schoofs und Benziger 1984].



Dieses Gleichgewicht führt zu einer neuen Fragestellung bei der Adsorption von Stoffen mit dieser funktionellen Gruppe:

- Wie sieht das thermodynamische Gleichgewicht der Gasphase in dem Strömungsreaktor aus?
- Wann kommt es zu einer Kondensation der Carbonsäuren auf der Eisoberfläche?
- Adsorbieren beide Spezies auf der Eisoberfläche?
- Ist die kinetische Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes der fluiden Phase gewährleistet?

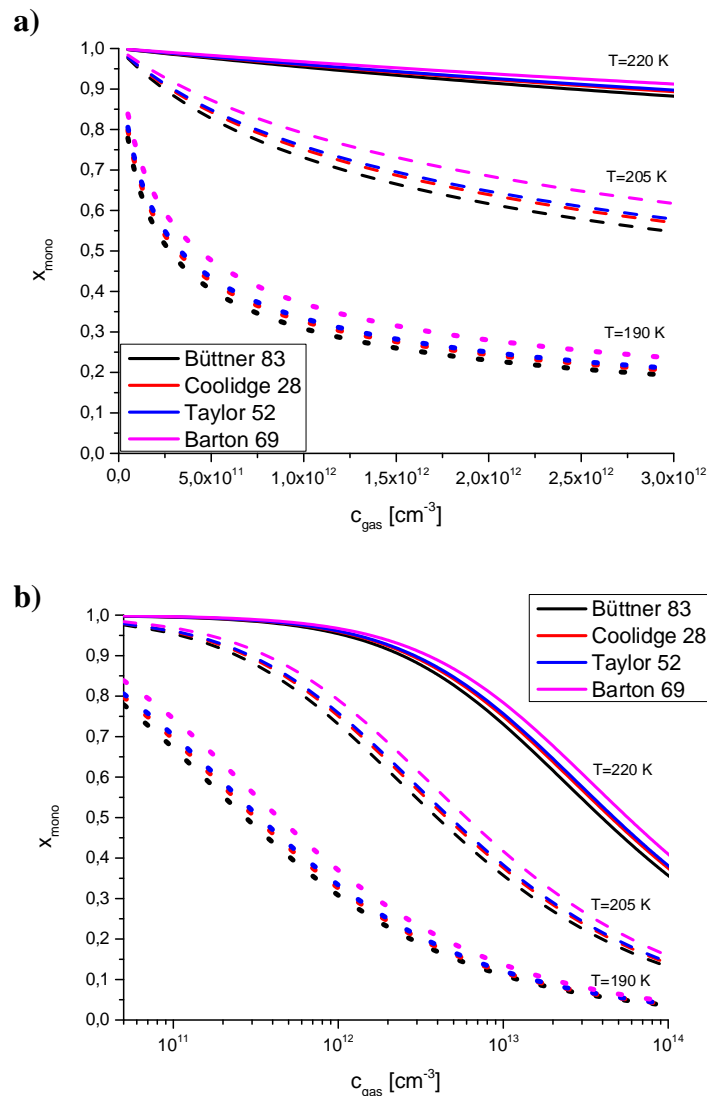
In dem vorliegenden Kapitel wird nun nach und nach geklärt, wie dieses Gleichgewicht unter den Versuchsbedingungen aussieht. Zunächst wird das thermodynamische Gleichgewicht von den beiden Carbonsäuren in dem Reaktor an Hand von insgesamt neun Literaturstellen beschrieben. Alle Gleichgewichte wurden dabei mittels Gasdichtemessungen bestimmt.

Abbildung 47 beschreibt dieses Gleichgewicht für die Ameisensäure [Coolidge 1928; Taylor und Bruton 1952; Barton und Hsu 1969; Büttner und Maurer 1983]. Auf der Ordinate wird der Monomeranteil  $x_{\text{mono}}$  {-} aufgetragen, der sich nach der folgenden Formel berechnen lässt:

$$x_{\text{mono}} = \sqrt{\frac{p_{\text{st}}^2 + 4 \times K_{\text{eq}} \times p_{\text{gas}} \times p_{\text{st}}}{4 \times K_{\text{eq}} \times p_{\text{gas}}^2}} - \frac{p_{\text{st}}}{2 \times K_{\text{eq}} \times p_{\text{gas}}} \quad (71)$$

Hierbei ist  $p_{\text{gas}}$  {Pa} der Gesamt-Partialdruck der kurzkettigen Säure,  $p_{\text{at}}$  {Pa} der Druck nach STP-Bedingungen (1 atm) und  $K_{\text{eq}}$  {-} die temperaturabhängige und dimensionslose Gleichgewichtskonstante der Dimerenbildung.

Die Auftragung des Monomeranteils  $x_{\text{mono}}$  erfolgt gegen die Gasphasenkonzentration  $c_{\text{gas}}$  {cm<sup>-3</sup>} der Ameisen- bzw. Essigsäure auf der Abszisse. Bei der Betrachtung dieser Abbildung fällt auf, dass tiefe Temperaturen und hohe Partialgaskonzentrationen die Bildung von dimeren Molekülen bevorzugt. Die unterschiedlichen Literaturstellen weisen jeweils ähnliche Tendenzen auf und variieren in dem Monomeranteil maximal um 5-10 %.



**Abbildung 47:** Auftragung des Monomeranteils der Ameisensäure gegen die Gasphasenkonzentration nach verschiedenen Literaturstellen [Büttner und Maurer 1983; Coolidge 1928; Taylor und Bruton 1952; Barton und Hsu 1969]. a) lineare und b) logarithmische Auftragung.

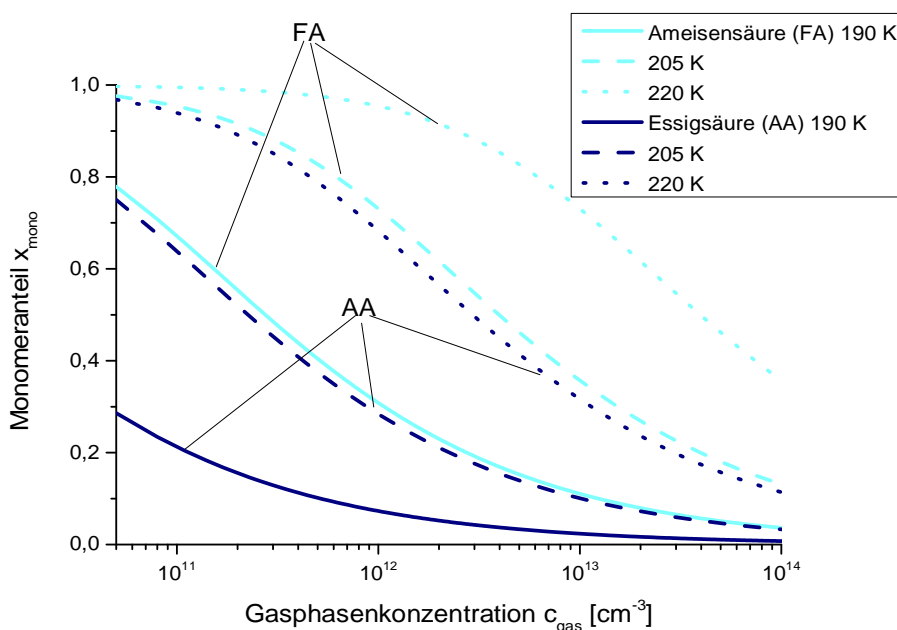
Nach Büttner [Büttner und Maurer 1983] kann die dimensionslose, temperaturabhängige Gleichgewichtskonstante  $K_{eq,A}$  {-} für die Ameisensäure durch Gleichung 72 dargestellt werden:

$$\ln(K_{eq,A}) = -18,08 + \left\langle \frac{7131 \text{ K}}{T[\text{K}]} \right\rangle \quad (72)$$

Für das Gleichgewicht der Essigsäure gilt nach Büttner, der beide organischen Säuren untersucht hat, der folgende Zusammenhang (Rkt. 73):

$$\ln(K_{eq,E}) = -19,10 + \left\langle \frac{7929 \text{ K}}{T[\text{K}]} \right\rangle \quad (73)$$

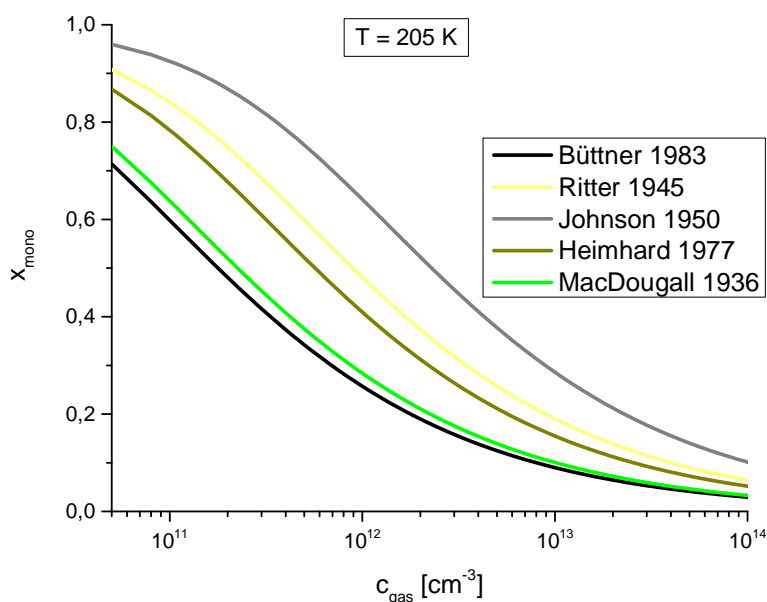
Die Dimerenbildung der Essigsäure wurde ebenfalls von unterschiedlichen Wissenschaftlern untersucht [MacDougall 1936; Ritter und Simons 1945; Johnson und Nash 1950; Heimhard 1977; Büttner und Maurer 1983]. Das Gleichgewicht verschiebt sich bei konstanten Temperaturen deutlich stärker in Richtung der Bildung von dimeren Molekülen im Vergleich zu der bereits diskutierten Ameisensäure.



**Abbildung 48:** Vergleich der Monomeranteile von Ameisen- mit Essigsäure als Funktion der Gasphasenkonzentration bei drei verschiedenen Temperaturen nach Büttner [Büttner und Maurer 1983].

Abbildung 48 veranschaulicht den Unterschied zwischen der Ameisen- und Essigsäure bei drei unterschiedlichen, im Rahmen dieser Arbeit interessierenden Temperaturen (190 K, 205 K und 220 K) nach [Büttner und Maurer 1983]. Die Verschiebung der Gleichgewichtsisotherme der Ameisensäure liegt bei etwa 15 K.

Die unterschiedlichen Literaturstellen stimmen im Isothermenverlauf und bei den Monomeranteilen bei definierten Temperaturen und Gasphasenkonzentrationen der Essigsäure gut überein. Abbildung 49 zeigt die Isothermen bei einer Temperatur von 205 K. Die höchsten Monomeranteile werden in der Arbeit von Johnson [Johnson und Nash 1950] angegeben, während die geringsten Anteile nach den Untersuchungen von MacDougall [MacDougall 1936] zu erwarten sind.



**Abbildung 49:** Monomeranteil der Essigsäure als Funktion der Gasphasenkonzentration bei 205 K für fünf verschiedene Literaturstellen [MacDougall 1936; Ritter und Simons 1945; Johnson und Nash 1950; Heimhard 1977; Büttner und Maurer 1983].

Die Molenbruchspanne zwischen den einzelnen Isothermen in dem betrachteten Temperaturbereich zwischen 190 und 220 K ist für die Essigsäure bei Konzentrationen um  $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  für alle verwendeten Quellen am größten und liegt bei einer Differenz von circa 0,7.

### **4.3.2 Kondensation von Essigsäure**

Essigsäure besitzt als höher substituierte organische Säure einen geringeren Dampfdruck als die Ameisensäure. Um eine Kondensation dieser Säure während der Messungen zu verhindern, wurden im Rahmen einer früheren Arbeit Antoine-Parameter zur Gewinnung einer Kondensationskurve in dem Reaktor ohne Eisbeschichtung gewonnen [Scheiff 2011].

Die folgende Gleichung beschreibt die Kondensation von Essigsäure zwischen 188 und 207 Kelvin:

$$\log_{10} p_{AA}[\text{Pa}] = 20,7 - \frac{7066}{121,3 + T[\text{K}]} \quad (74)$$

Hier ergeben sich die Antoine-Parameter zu:  $A = 20,7$ ;  $B = 7066$  und  $C = 121,3$ . Diese stimmen sehr gut mit der extrapolierten Daten einer anderen Arbeitsgruppe überein [Kerbrat et al. 2010b], die bei etwas höheren Temperaturen (223 bis 263 K) bestimmt wurde. Zudem widerlegen diese beiden aktuellen Messungen eine ältere, immer noch verbreitete – und für deutlich höhere Temperaturen ( $> 300$  K) bestimmte – extrapolierte Kondensationskurve von MacDonald et al. [MacDonald et al. 1959].

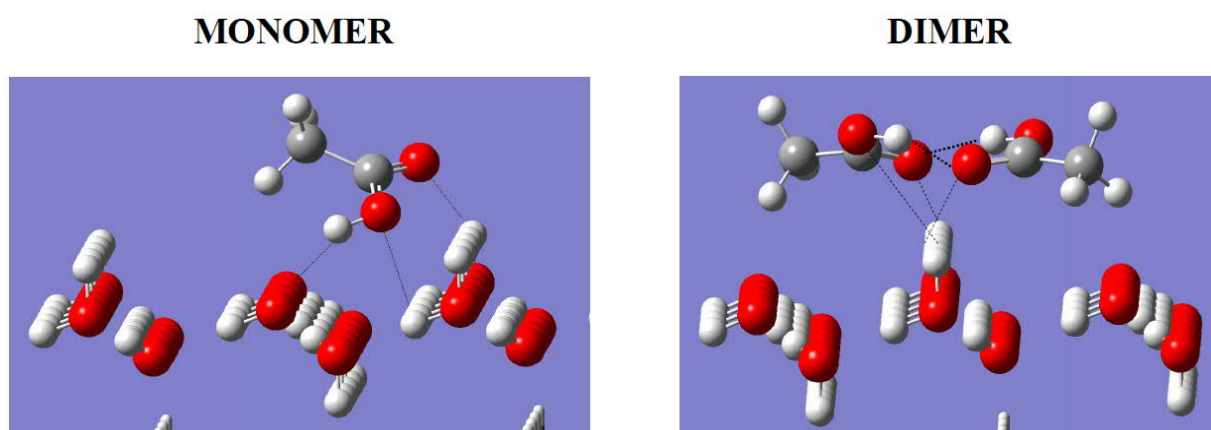
Ziel der nachfolgenden Messungen der reversiblen Interaktion von Essigsäure mit Eis ist es also, Messungen unterhalb dieser Kondensationskurve durchzuführen. Gerade bei sehr tiefen Temperaturen werden deshalb im Folgenden nur niedrige Gasphasenkonzentrationen dieses Spurengases verwendet.

Im Falle der Ameisensäure wurde darauf verzichtet, ebenfalls eine Kondensationskurve zu bestimmen. Die Ameisensäure verfügt über einen deutlich höheren Dampfdruck und es ist deshalb erst bei höheren Konzentrationen oder noch tieferen, bei diesem Versuchsaufbau nicht realisierbaren Temperaturen möglich, eine Kondensation zu erzwingen.



### 4.3.3 Monomer- Dimer - Adsorption

Um zu prüfen, ob sowohl Monomere als auch Dimere auf Eisoberflächen adsorbieren, müssen die nachfolgend diskutierten Überlegungen angestellt werden. Zunächst sind Informationen über die Adsorptionseenthalpien dieser beiden Spezies einzuholen. Nach experimentellen Studien [Picaud et al. 2005; Symington et al. 2010] und eigenen theoretischen Berechnungen des Arbeitskreises [Somnitz 2012] kann davon ausgegangen werden, dass Essigsäure-Monomere deutlich stärker mit der Eisoberfläche interagieren als Dimere.



**Abbildung 50:** Verdeutlichung der Bindungsverhältnisse von Eisoberflächen mit dem Essigsäure-Monomer und Dimer. In der unteren Hälfte befindet sich die Eisoberfläche. Diese ist aus Wasserstoff (weiße Kugeln) und Sauerstoffatomen (rote Kugeln) aufgebaut. Die Bilder beruhen auf Hybrid DFT-Simulationen (B3LYP) und wurden von H.Somnitz zur Verfügung gestellt.

Das kann darauf zurückgeführt werden, dass die Wasserstoffbrückenbindungsplätze im Dimer bereits durch intramolekulare Wechselwirkungen weitestgehend belegt sind. In Abbildung 50 sind diese Interaktionen durch die dickeren, gestrichelten Linien gekennzeichnet. Die Bindung zu der Oberfläche wird also deutlich schwächer sein, als bei einem Monomer, das der Eisoberfläche alle wichtigen polaren Bindungsstellen (2x O, 1 x H – dünnere gestrichelte Linie) zur Verfügung stellen kann.

Zudem ist die Aufenthaltsdauer des Adsorpts auf einer Oberfläche von seiner Adsorptionseenthalpie nach Gleichung 48 aus Abschnitt 2.2.1 abhängig.  $\tau_{\text{ads}}$  ist hierbei die Verweilzeit auf der Oberfläche und ist das Produkt aus der Zeit einer molekularen Schwingung  $\tau_0$  mit einer enthalpie- und temperaturabhängigen Exponentialfunktion.

Für die beiden Extremtemperaturen des apparativen Aufbaus – 190 K (niedrigste Temperatur) und 220 K (höchste Temperatur) – werden die folgenden Verweilzeiten auf dem Substrat

(Adsorbens) bei einem Enthalpieunterschied der Adsorption von  $25 \text{ kJ mol}^{-1}$  [Somnitz 2012] berechnet:

$$\tau_{\text{ads}}(\text{Monomer}[-55 \text{ kJ mol}^{-1}], 220 \text{ K}) \approx 1,2 \text{ s} \quad (75)$$

$$\tau_{\text{ads}}(\text{Dimer}[-30 \text{ kJ mol}^{-1}], 220 \text{ K}) \approx 10^{-6} \text{ s} \quad (76)$$

$$\tau_{\text{ads}}(\text{Monomer}[-55 \text{ kJ mol}^{-1}], 190 \text{ K}) \approx 130 \text{ s} \quad (77)$$

$$\tau_{\text{ads}}(\text{Dimer}[-30 \text{ kJ mol}^{-1}], 190 \text{ K}) \approx 2 \times 10^{-5} \text{ s} \quad (78)$$

Das ergibt für die oben formulierte Annahme das folgende Verhältnis zwischen Monomer- und Dimermolekülen auf der Oberfläche in dem untersuchten Temperaturbereich:

$$\frac{\tau_{\text{ads, mono}}}{\tau_{\text{ads, di}}} = \frac{N_{\text{ads, mono}}}{N_{\text{ads, di}}} \geq 10^6 \quad (79)$$

Hierbei sind  $N_{\text{ads, mono}}$  und  $N_{\text{ads, di}}$  jeweils die Anzahl an adsorbierten Monomeren respektive Dimeren. Zuletzt muss noch kontrolliert werden, ob das thermodynamische Gleichgewicht auch nicht kinetisch limitiert ist. Da die Messungen bei tiefen Temperaturen erfolgen, sind einige Arbeitsgruppen [von Hessberg et al. 2008; Symington et al. 2012] davon ausgegangen, dass das thermodynamische Gleichgewicht in ihrem Reaktor nicht eingestellt wird und die Moleküle größtenteils als Monomere vorliegen.

#### 4.3.4 Kinetik der Dimerisierung und Relaxationszeit

Um die Kinetik der Dimerisierung abzuschätzen, kann auf die Theorie des Übergangszustandes (TST – engl.: transition state theory) zurückgegriffen werden. Diese liefert für den Vorfaktor der Dissoziation von dimeren Molekülen  $(AA)_2$   $\{s^{-1}\}$  und der Geschwindigkeitskonstante der Dissoziation  $k_{\text{diss}}$   $\{s^{-1}\}$  im sog. Hochdruckbereich [Zellner 2006].

$$A_{\text{diss}} = \frac{e \times k_b \times T [\text{K}]}{h} \times \exp \left\langle \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \right\rangle \quad (80)$$

$$k_{\text{diss}} = A_{\text{diss}} \times \exp \left\langle - \frac{\Delta H_{\text{diss}}}{R \times T} \right\rangle \quad (81)$$

Hierbei ist  $e$  die Eulersche Zahl ( $e \approx 2,718$ ),  $k_b$  die Boltzmann-Konstante ( $1,38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ ),  $h$  das Planck'sche Wirkungsquantum ( $6,63 \times 10^{-34} \text{ J s}$ ) und  $\Delta S^\ddagger$  die Änderung der Entropie der Dimeren bei Bildung des Übergangszustandes. Für unimolekulare Reaktionen, wie zum Beispiel Dissoziationsreaktionen, ist diese Entropie immer größer 0, da der Übergangszustand weitaus weniger geordnet ist als das Ausgangsmolekül [Benson 1976]. Das führt zu einer Erhöhung des Vorfaktors  $A_{\text{diss}}$  gegenüber der gaskinetischen Stoßzahl.

Im hier vorliegenden Fall der Dissoziation der dimeren Essigsäure, die als Ausgangsmolekül über einen achtgliedrigen Ring unter Beteiligung von 2 Wasserstoffbrückenbindungen verfügt, wird angenommen, dass der energetische Übergangszustand immer noch ein achtgliedriges Molekülsystem darstellt, in dem

- (1) die externen Rotatoren weiterhin vorhanden sind, aber aufgrund der Aufweitung über ein höheres Trägheitsmoment verfügen
- (2) die Frequenzen der  $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$  Wasserstoffbrückenbindungen abgesenkt sind
- (3) die Symmetriezahlen unverändert sind.

Die begleitende Veränderung der Entropie lässt sich vereinfacht an den veränderten Einzelbeiträgen für Translation, Rotation und Vibration abschätzen. Durch die Erhaltung der

achtgliedrigen Molekülstruktur verändert sich die Translationsentropie nicht. Durch die Erhöhung des Trägheitsmoments zweier Rotatoren wird  $\Delta S^\ddagger$  um den Rotationsbeitrag von etwa  $3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  erhöht [Benson 1976]. Die Schwächung der Streckschwingungen der Wasserstoffbrücken, die regulär bei etwa bei  $1000 \text{ cm}^{-1}$  liegen, führt zu einer Reduktion ihrer Frequenz. Bei einer geschätzten Verringerung auf  $500 \text{ cm}^{-1}$  würde dies einem weiteren Beitrag von ungefähr  $5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  [Benson 1976] für den Vibrationsbeitrag bedeuten. Insgesamt liegt der Entropiezuwachs des Übergangszustandes also zwischen  $+5$  und  $+10 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

Die Dissoziationsenthalpie für Essigsäuredimere  $\Delta H_{\text{diss}}$  liegt zwischen  $58$  [Johnson und Nash 1950] und  $69 \text{ kJ mol}^{-1}$  [MacDougall 1969]. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird ein konservativer Wert von  $60 \text{ kJ mol}^{-1}$  verwendet. Wenn man annimmt, dass die Rekombination der Monomere keine energetische Barriere beinhaltet, so entspricht die Dissoziationsenthalpie auch der Enthalpieänderung für den Übergangszustand.

Ist die Geschwindigkeitskonstante der Dissoziation der Dimeren festgelegt, so lässt sich über die Gleichgewichtskonstante der Dissoziation  $K_{\text{eq}}$  – die beispielsweise wie in Gleichung 82 definiert werden kann [Büttner und Maurer 1983] – nachfolgend die Geschwindigkeitskonstante der Rekombination  $k_{\text{re}} \{ \text{s}^{-1} \text{ mbar}^{-1} \}$  zweier Monomere sowie die temperaturabhängige Relaxationszeit  $\tau_{\text{eq}} \{ \text{s} \}$  in der Nähe des Gleichgewichtes berechnen [Laidler 1965].

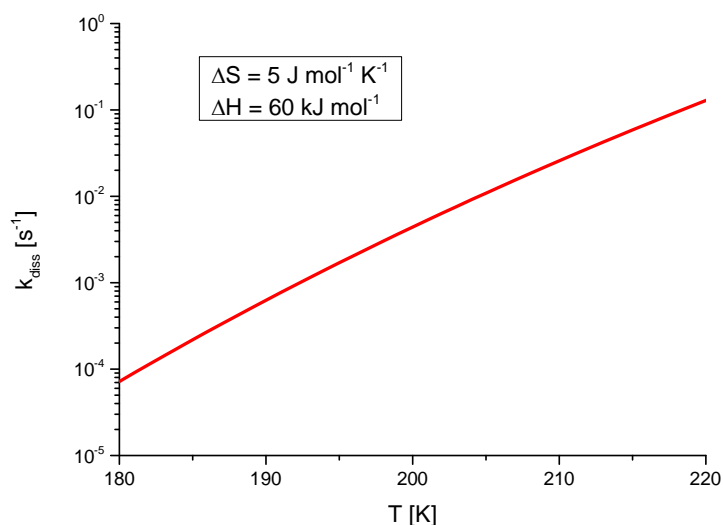
$$K_{\text{eq}} = \exp \left\langle -19,1 + \frac{7928,7}{T[\text{K}]} \right\rangle \quad (82)$$

$$k_{\text{re}} = K_{\text{eq}} \times k_{\text{diss}} \quad (83)$$

$$\tau_{\text{eq}} = \frac{1}{4 \times c_{\text{eq}} \times k_{\text{re}} + k_{\text{diss}}} \quad (84)$$

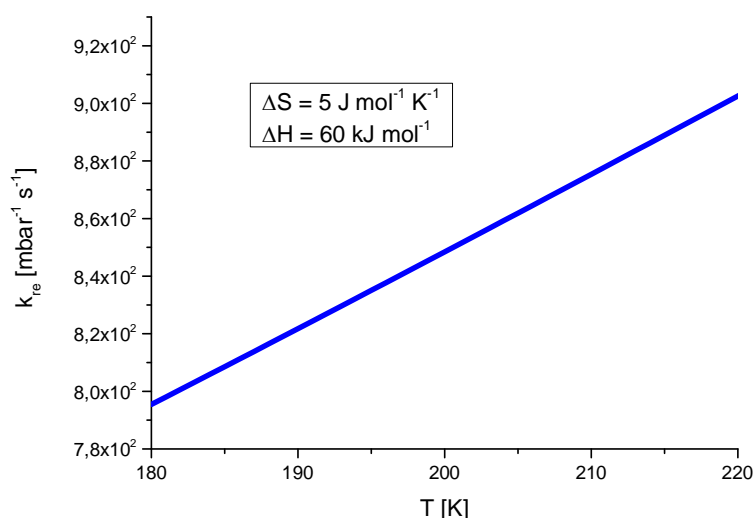
Die folgenden Berechnungen beruhen auf den Gleichgewichtsbedingungen und -konstanten für Ameisen- bzw. Essigsäure nach Büttner beziehungsweise Winkler [Büttner und Maurer 1983; Winkler und Hess 1994]. In den nachfolgenden Diagrammen werden die Temperaturabhängigkeiten der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{diss}}$  und  $k_{\text{re}}$  für eine moderat geschätzte Entropieänderung für den Übergangszustand der Dissoziation von  $5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

und eine entsprechende Enthalpieänderung von  $60 \text{ kJ mol}^{-1}$  in dem interessierenden Temperaturbereich zwischen 180 und 220 K dargestellt.



**Abbildung 51:** Nach der Theorie des Übergangszustandes berechnete Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{diss}}$  als Funktion der Temperatur für die Dissoziation der Dimeren  $(\text{AA})_2 \rightleftharpoons 2 \text{ AA}$  im Temperaturbereich 180-220 K.

Auf Grund von Gleichungen 81 und 82 sind die Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante  $k_{\text{diss}}$  sowie die Gleichgewichtskonstante  $K_{\text{eq}}$  jeweils exponentiell von der Temperatur abhängig, sodass sich nur eine geringfügige Temperaturabhängigkeit für die Rekombination ergibt. Die so berechneten Werte sind graphisch in Abb. 52 gezeigt.



**Abbildung 52:** Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante für die Rekombination  $k_{\text{re}}$  für  $2 \text{ AA} \rightleftharpoons (\text{AA})_2$ .

Im Gegensatz zu den exponentiell ansteigenden Werten von  $k_{\text{diss}}$  und  $K_{\text{eq}}$  erhöht sich  $k_{\text{re}}$  in dem betrachteten Temperaturintervall lediglich um etwas mehr als 10 Prozent.

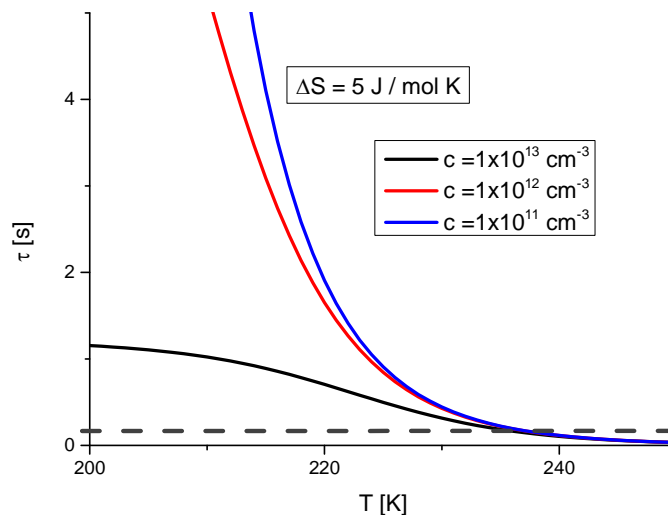
Die durchschnittliche Verweilzeit der Moleküle im Reaktor ( $\approx 0,082$  s) ergibt sich aus Gleichung 85:

$$\tau_R = \frac{v}{s_R} \quad (85)$$

Hier entspricht  $v$  der linearen Flussgeschwindigkeit der Moleküle in dem Reaktor aus Abschnitt 2.2.2 (Gleichung 52) und  $s_R$ , der Strecke zwischen dem Sondenausgang und dem Eintritt in die Zwischenvakuumkammer (15 cm).

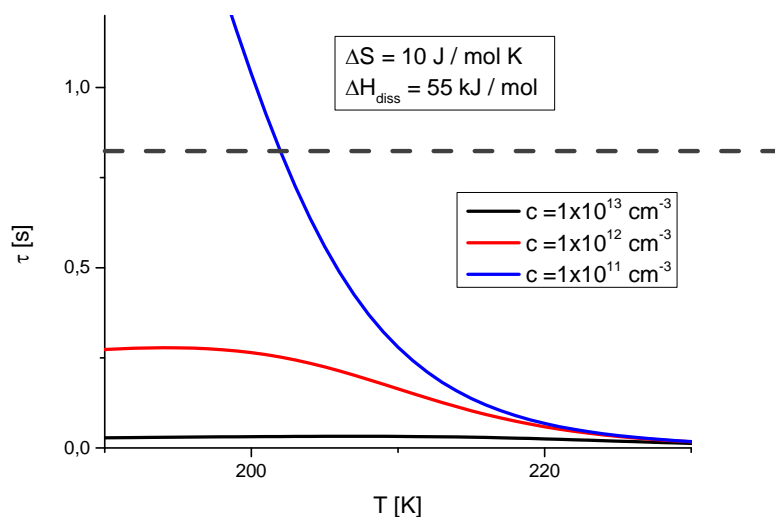
In den Abbildungen 53 und 54 ist die Relaxationszeit  $\tau_{\text{eq}}$  nach Gleichung 84 als Funktion der Temperatur und bei unterschiedlichen Gasphasenkonzentrationen sowie für unterschiedliche  $\Delta S^\ddagger$ -Werte dargestellt. Die grau gestrichelte Linie repräsentiert die durchschnittliche Verweilzeit der Moleküle im Reaktor  $\tau_R$  nach Gleichung 85.

Im Falle eines niedrigen  $\Delta S^\ddagger$ -Wertes (Abb. 53) wird nur bei hohen Temperaturen und höheren Gasphasenkonzentrationen eine Einstellung des Gleichgewichts in dem Reaktor möglich.



**Abbildung 53:** Relaxationszeit für die Einstellung des Monomer-Dimer-Gleichgewichts als Funktion der Temperatur und der Gasphasenkonzentration bei einer Dissoziations-Entropie  $\Delta S^\ddagger$  von 5 J/mol K.

Bei einer höheren Entropiedifferenz zwischen Dimer und dem Übergangszustand ( $10 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ; Abb. 54) oder einer geringeren Dissoziationsenthalpie ist die Relaxation des Systems so stark beschleunigt, dass bei Temperaturen unter 205 K und selbst für die geringsten Konzentrationen das Gleichgewicht eingestellt sein sollte. Hierbei besitzt die Änderung der Enthalpie einen größeren Einfluss als die Entropieerhöhung.



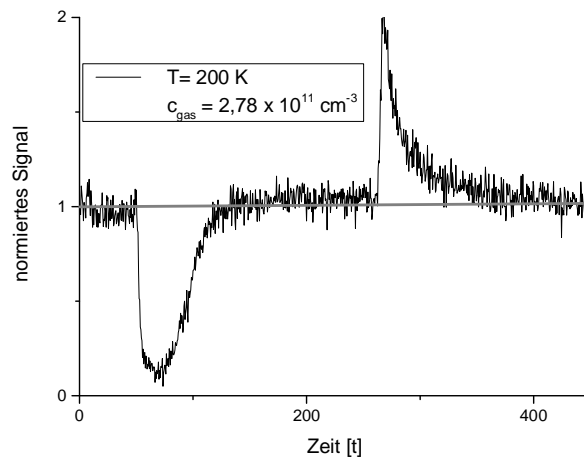
**Abbildung 54:** Relaxationszeit für die Einstellung des Monomer-Dimer-Gleichgewichts als Funktion der Temperatur bei verschiedenen Gasphasenkonzentrationen, einer Dissoziationsentropie von  $10 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  und einer Dissoziationsenthalpie von  $55 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

### 4.3.5 CWFT – Untersuchungen

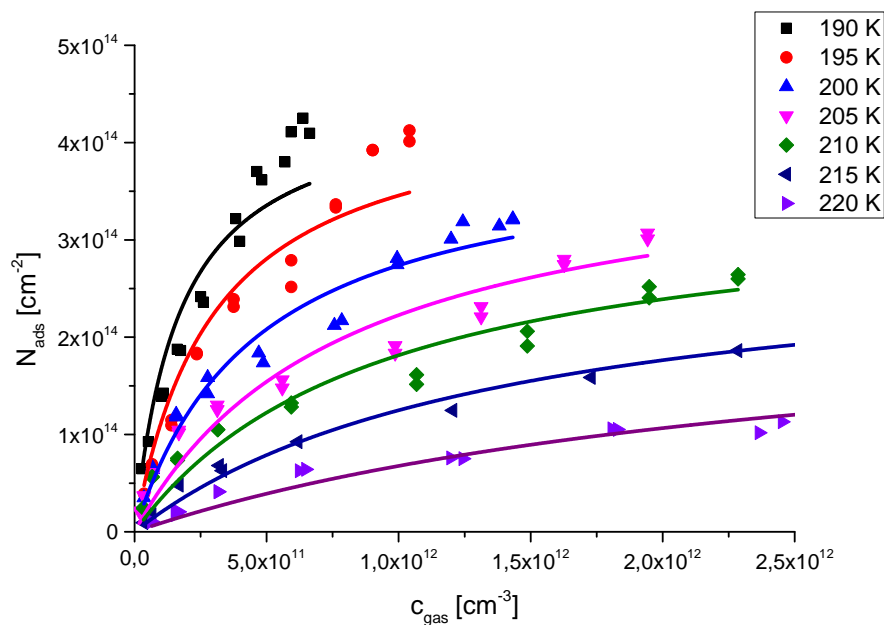
#### 4.3.5.1 Thermodynamische Auswertung

##### Ameisensäure

Abbildung 55 zeigt eine typische Primärmessung der Ameisensäure. Das Flächenintegral der Adsorption entspricht hierbei in etwa dem Desorptionsflächenintegral, sodass von einem reversiblen Adsorptionsvorgang bei dem System Ameisensäure/Eis ausgegangen wird.



**Abbildung 55:** Typisches Adsorptionsprofil der Ameisensäure auf Eisoberflächen bei einer Temperatur von 200 K und einer Gasphasenkonzentration von etwa  $3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ .



**Abbildung 56:** Adsorbierte Moleküle pro  $\text{cm}^2$  gegen die Gasphasenkonzentration der Ameisensäure.

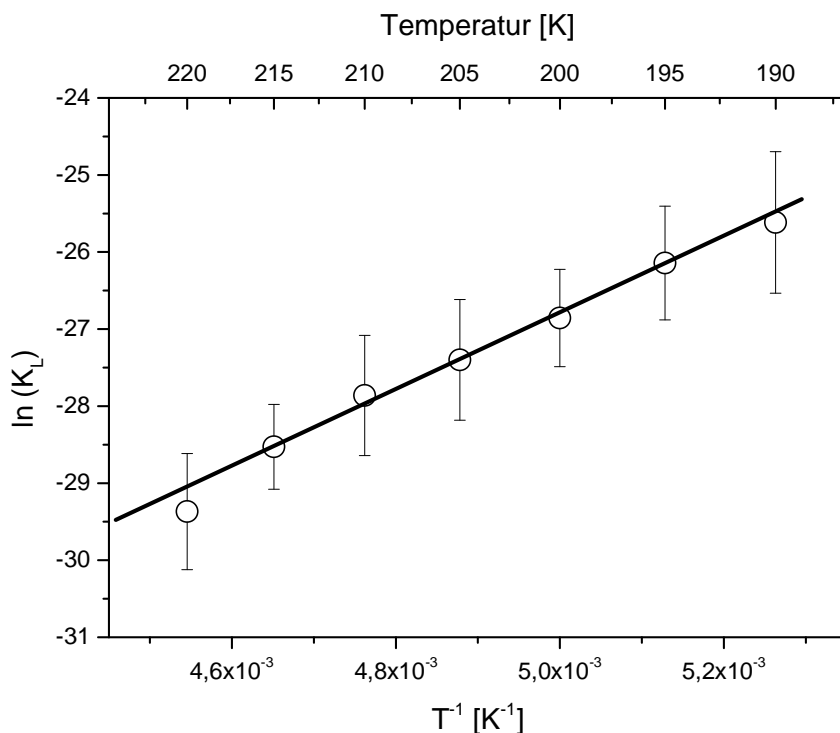


Abbildung 56 zeigt die aus den Primärdaten erhaltenen Langmuir-Isothermen. Die Messungen mit der Ameisensäure als Adsorptiv wurden so angepasst, dass die maximale Oberflächenbelegung der Langmuir-Adsorptionsisothermen bei  $4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  liegt. Über den gesamten Temperaturbereich gesehen wurde bei dieser Oberflächenbelegung der beste Korrelationskoeffizient erhalten.

Die Analyse der hier erhaltenen Langmuir-Isothermen resultiert demnach in der folgenden van't Hoff-Auftragung zur Bestimmung der Adsorptionseenthalpie  $\Delta H_{\text{ads}}$  (Abbildung 57). Die Adsorptionseenthalpie ergibt mithilfe dieser Methode einen guten linearen Zusammenhang und einen Zahlenwert von:

$$\Delta H_{\text{ads}} = -43,8 (\pm 2,8) \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Die Wechselwirkung von Ameisensäure mit einer Eisoberfläche ist somit intensiver, als die Interaktion mit Acetaldehyd und Ethanol in den vorhergehenden Abschnitten der Auswertung.

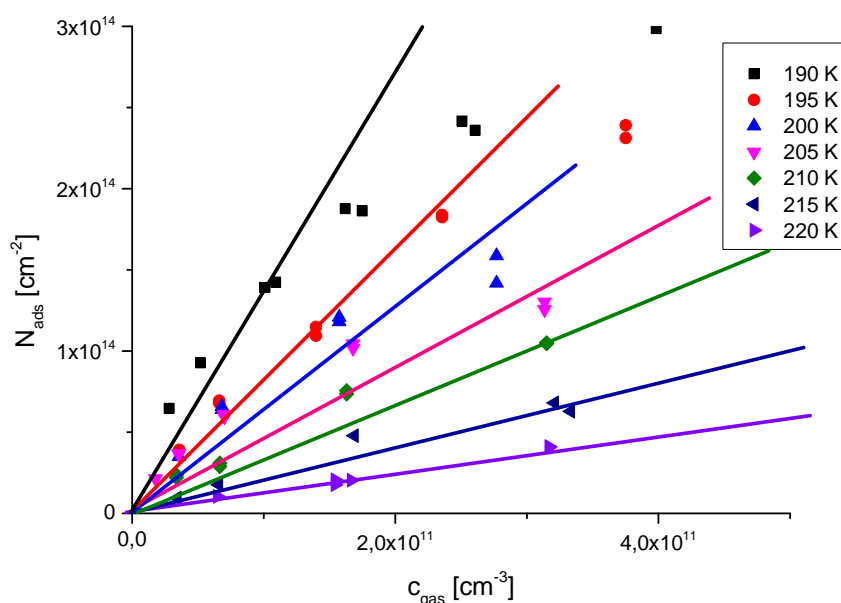


**Abbildung 57:** Van't Hoff-Auftragung zur Bestimmung der Adsorptionseenthalpie  $\Delta H_{\text{ads}}$ .

Um Aussagen über den linearen Verteilungskoeffizienten  $K_{\text{LinC}}$  treffen zu können, werden im Rahmen dieser Arbeit über die Ameisensäure nur Daten mit Konzentrationen unterhalb von 3

$\times 10^{11}$  Molekülen pro Kubikzentimeter benutzt. Je höher die Temperatur ist, desto größer ist der Konzentrationsbereich, in dem eine lineare Steigung beobachtet werden kann. Bei tiefen Temperaturen ist bereits in Abbildung 58 eine Abkehr von der Linearität der initialen Steigung bis zu einer Konzentration von  $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  zu erkennen.

Bei geringen Gasphasenkonzentrationen ist eine Interpretation der adsorbierten Moleküle in der Regel schwieriger, da die typischen Adsorptionsprofile eine geringere Signalintensität aufweisen und somit die Bedeutung des Messrauschens zunimmt.



**Abbildung 58:** Messwerte der Adsorption von Ameisensäure bis zu einer Konzentration  $c_{\text{gas}}$  von  $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ .

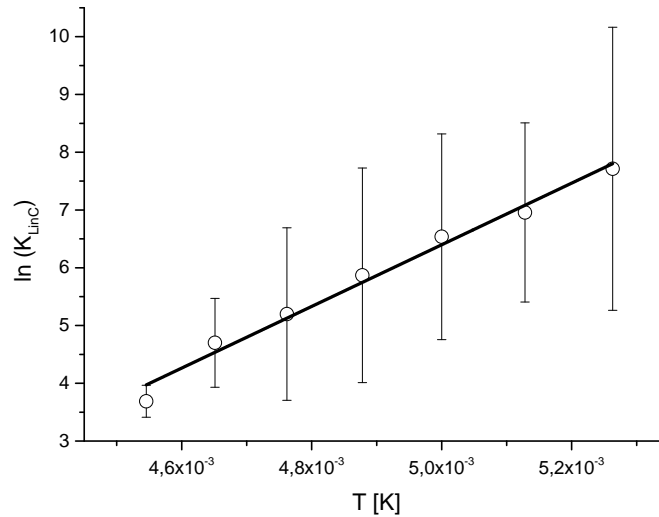
Abbildung 59 auf der folgenden Seite zeigt die linearen Verteilungskoeffizienten als Funktion von  $1/T$ . Die Fehlergrenzen bei dieser Bestimmungsmethode durch die initialen Steigungen sind deutlich größer als bei der Berücksichtigung aller Messungen nach Langmuir, da deutlich weniger Messwerte in die Bestimmung einfließen.

Mit der Methode über die linearen Verteilungskoeffizienten ergibt sich trotzdem eine Adsorptionseenthalpie von Ameisensäure mit Eisoberflächen – in guter Übereinstimmung mit der Langmuir-Methode – zu:

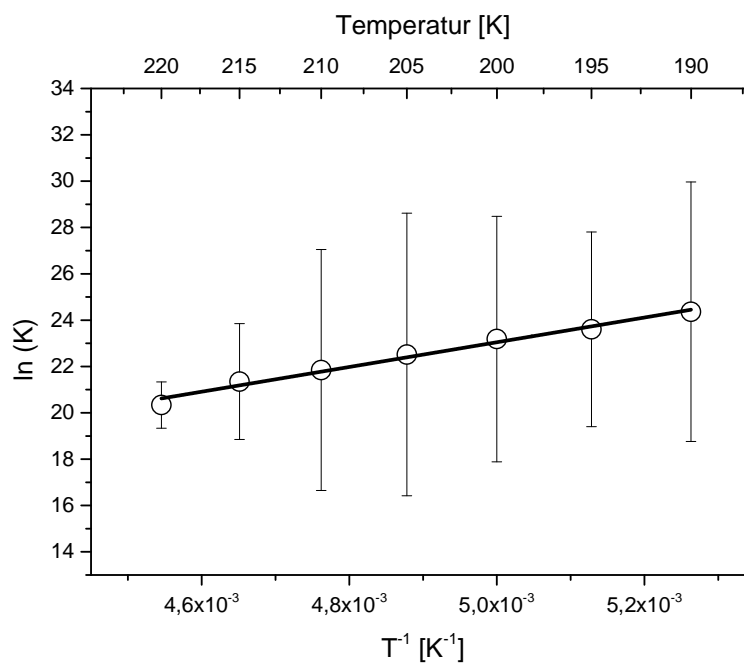
$$\Delta H_{\text{ads}} = -44,4 (\pm 6,9) \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Die Adsorptionsentropie der Wechselwirkung von Ameisensäure mit Eis wäre in diesem Fall proportional des Wertes für den y-Achsenabschnitt aus Abbildung 60 und hätte einen Wert von:

$$\Delta S_{\text{ads}} = -30,3 (\pm 14,9) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$



**Abbildung 59:** van't Hoff-Auftragung des linearen Verteilungskoeffizienten von Ameisensäure als Funktion der inversen Temperatur zur Bestimmung der Adsorptionsenthalpie.



**Abbildung 60:** Bestimmung der Adsorptionsentropie der CWFTR-Messungen von Ameisensäure [Petitjean et al. 2009].

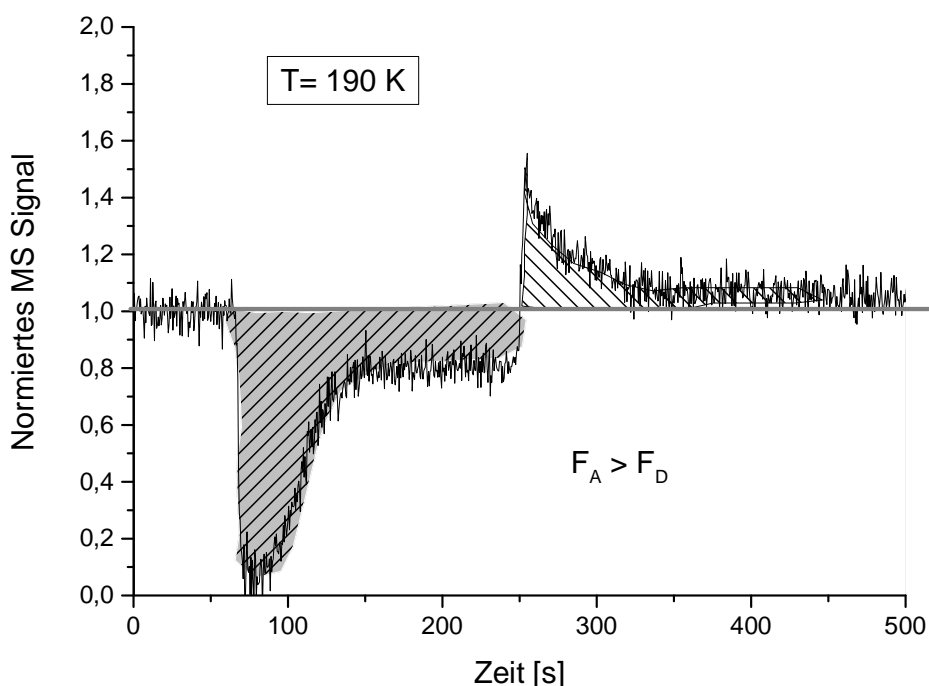
Tabelle 9 vergleicht zusammenfassend noch einmal die Zahlenwerte der Langmuir-Konstanten sowie der linearen Verteilungskoeffizienten der Adsorption von Ameisensäure an Eisoberflächen. Hierbei fällt auf, dass die Werte für  $K_L$  und  $K_{LinC}$  der Ameisensäure höher sind, als die von den beiden bereits diskutierten Substanzen Ethanol und Acetaldehyd.

**Tabelle 9:** Lineare Verteilungskoeffizienten und Langmuir-Konstanten von Ameisensäure auf Eisoberflächen

<b>T [K]</b>	<b><math>K_L [\text{cm}^3] \times 10^{-14}</math></b>	<b><math>K_{LinC} [\text{cm}]</math></b>
190	$1070 \pm 61$	$2238 \pm 611$
195	$621 \pm 42$	$1050 \pm 214$
200	$311 \pm 17$	$690 \pm 177$
205	$176 \pm 9$	$354 \pm 102$
210	$113 \pm 8$	$181 \pm 42$
215	$56 \pm 4$	$110 \pm 14$
220	$20 \pm 2$	$40 \pm 3$

## Essigsäure

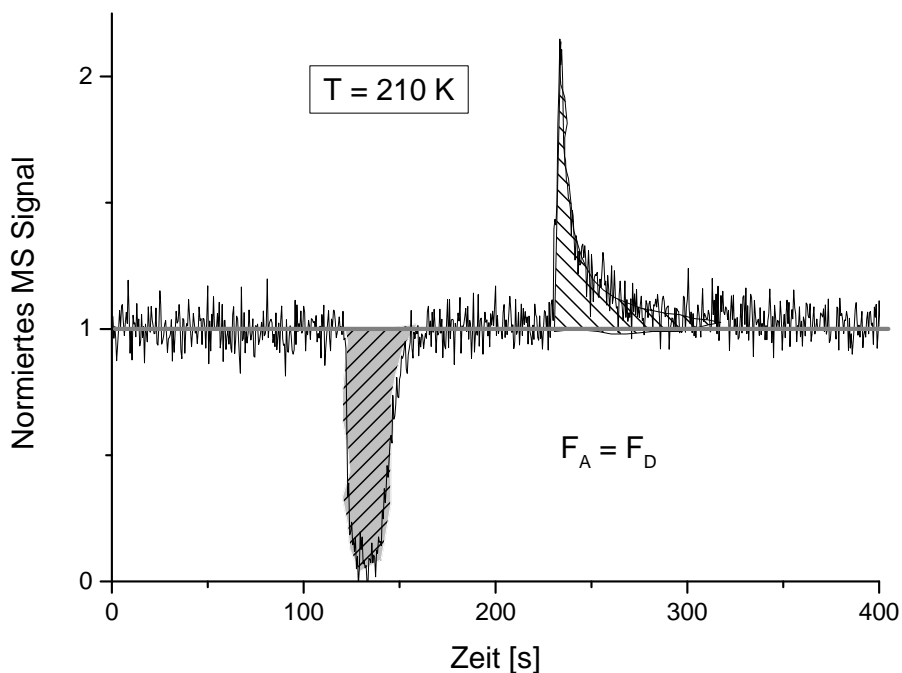
Die mit Abstand meisten Messungen erfolgten für das System Essigsäure-Eis. Jedoch erwies sich die Interpretation dieser Messungen als schwierig. Neben den Problemen der Dimerisierung (siehe Abbildungen 47-49) und der bereits diskutierten Kondensation (Abschnitt 4.3.2) konnte eine weitere Besonderheit bei Messungen unterhalb von 200 K beobachtet werden. Ein Profil einer typischen Messung bei 190 K zeigt Abbildung 61.



**Abbildung 61:** Adsorptions-/ Desorptionsprofil von Essigsäure auf Eis bei Temperaturen unterhalb von 200 K.

Hierbei fällt auf, dass nach dem Adsorptionspeak der Gleichgewichtszustand mit der ursprünglichen Intensität des MS-Signals (vgl. zum Beispiel Abbildung 55) nicht mehr erreicht wird. An Stelle dessen findet ein konstanter Verlust von Molekülen auf dem Weg durch den Reaktor statt, den wir auf die Aufnahme in die Bulkphase des Eises zurückführen. Außerdem ist eine Irreversibilität des Adsorptionsvorgangs innerhalb des hier beobachteten Zeitintervalls gegeben, da die adsorbierte Stoffmenge in der Regel größer ist, als die desorbierte ( $F_A > F_D$ ). Essigsäure-Messungen bei höheren Temperaturen zeigen hingegen wiederum eine Reversibilität des Sorptionsvorgangs, da hier ähnliche Flächenintegrale bei Ad- und Desorption beobachtet werden können (vgl. Abbildung 62).

Neben der durch die verwendeten, geringeren Konzentrationen bereits ausgeschlossenen Kondensation, kann dieses Phänomen bei tiefen Temperaturen auf Diffusionsprozesse in den Eisbulk, die bereits bei starken Säuren ( $\text{HNO}_3$  und  $\text{HCl}$ ) aus Wasserdampfdeposition erzeugten Eisoberflächen und „Snowpacks“ beobachtet wurden [Livingston und George 2001; Varotsos und Zellner 2010; Bartels-Rausch 2013], zurückgeführt werden.

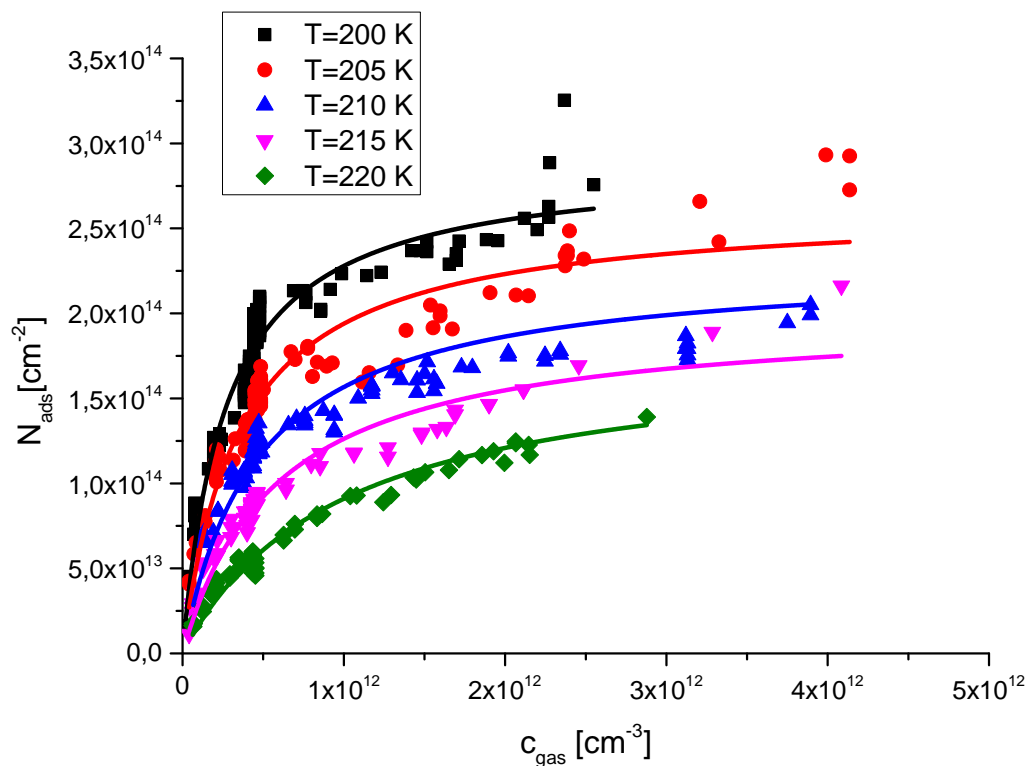


**Abbildung 62:** Adsorptions-/ Desorptionsprofil von Essigsäure auf Eis bei Temperaturen oberhalb von 200 K.

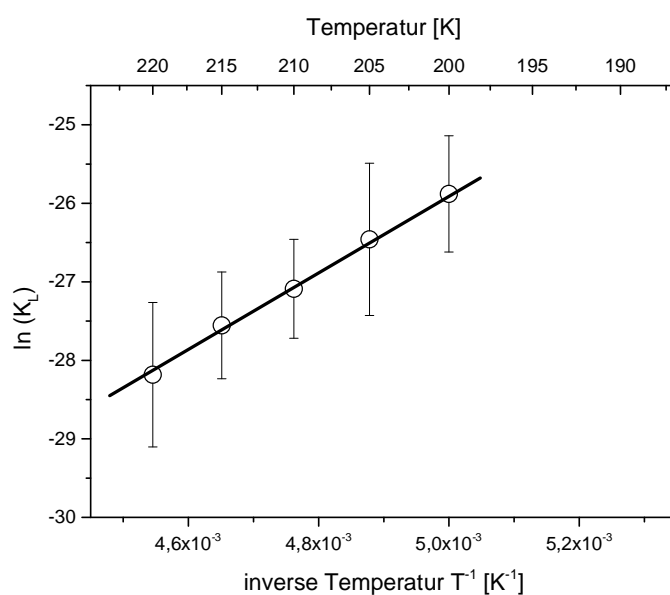
Rechnungen mit einer neuen Version des für den Strömungsreaktor entwickelten Simulationsprogramms „Kinetisches Modell“ [Terziyski et al. 2014], unterstützen die Vermutung des Einflusses der Diffusion bereits in dem „kurzen“ Zeitintervall einer Messung. Ein tieferer Einblick in die Modellvorstellung des Diffusionsvorgangs in den Eisbulk, sowie der Modellentwicklung und Modellierung des CWFT wird in den Grundlagen dieser Arbeit gegeben.

Wie oben gezeigt wurde, sind die Adsorptions-/Desorptionsprofile von Essigsäure auf Eisoberflächen unterhalb von etwa 200 K durch eine Aufnahme in den Bulk beeinflusst und damit nicht für die Auswertung von reinen Adsorptionsgleichgewichten geeignet. Abbildung 63 zeigt deshalb nur Adsorptionsisothermen für Temperaturen oberhalb von 200 K, bei denen die Adsorption völlig reversibel verläuft. Aufgetragen ist die Zahl der adsorbierten Moleküle

gegen die entsprechende Gasphasenkonzentration für verschiedene Temperaturen im Bereich 200 – 220 K.



**Abbildung 63:** Auftragung der adsorbierten Menge gegen die Gasphasenkonzentration für Temperaturen zwischen 200 und 220 K (Langmuir-Isothermen) für die Adsorption von Essigsäure auf Eis.

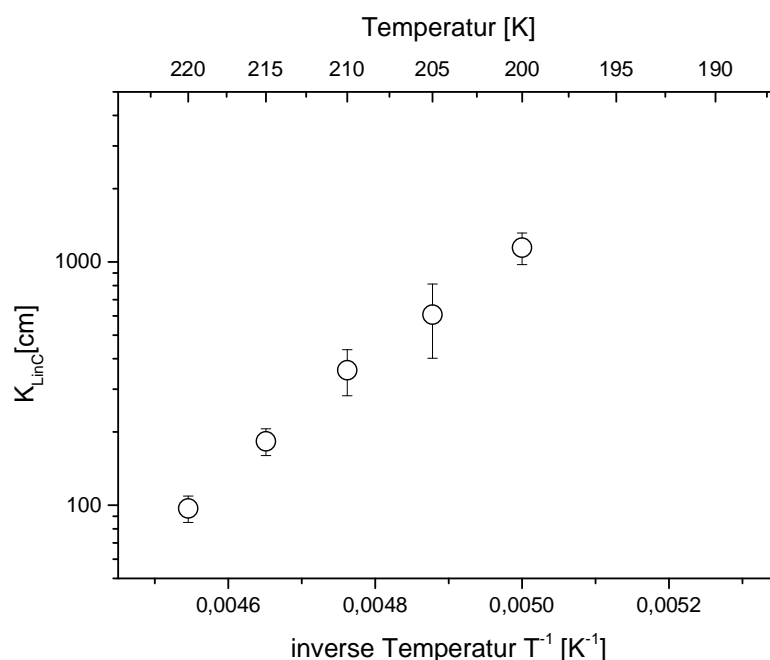


**Abbildung 64:** Van't Hoff-Auftragung zur Bestimmung der Adsorptionseenthalpie von Essigsäure auf Eis.

Abbildung 64 stellt eine entsprechende Auftragung zur Bestimmung der Adsorptionsenthalpie nach van't Hoff dar. Die reversible Wechselwirkung von Essigsäure mit Eisoberflächen ergibt nach den hier bestimmten Langmuir-Konstanten bei einer maximalen Oberflächenbelegung von  $3 \times 10^{14}$  Molekülen pro Quadratzentimeter (besten Korrelationskoeffizient aller Messwerte über den untersuchten Temperaturbereich) eine Adsorptionsenthalpie von:

$$\Delta H_{\text{ads}} = -41,7 (\pm 3,2) \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Der lineare Verteilungskoeffizient  $K_{\text{LinC}}$  für den Temperaturbereich der reversiblen Adsorption, der häufig in entsprechenden Analysen ebenfalls verwendet wird, ist in Abbildung 65 dargestellt. Für dessen Herleitung wurden ausschließlich Konzentrationen unterhalb von  $5 \times 10^{11}$  Molekülen pro  $\text{cm}^3$  benutzt.



**Abbildung 65:** Temperaturabhängigkeit des linearen Verteilungskoeffizienten  $K_{\text{LinC}}$  für die Wechselwirkung von Essigsäure mit Eisoberflächen.

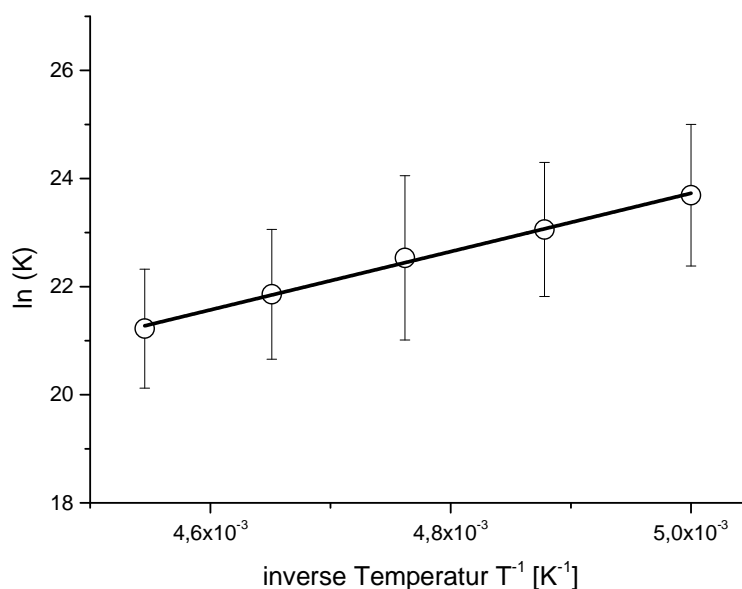
Die Auftragung des dimensionslosen Verteilungskoeffizienten gegen die inverse Temperatur  $T^{-1}$  zeigt Abbildung 66. Sie liefert eine Adsorptionsenthalpie von:

$$\Delta H_{\text{ads}} = -44,9 (\pm 6,0) \text{ kJ mol}^{-1}.$$



Aus dem Ordinatenabschnitt dieser Auftragung kann auch die Adsorptionsentropie dieser Auftragung bestimmt werden:

$$\Delta S_{\text{ads}} = -27,1 (\pm 9,7) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$



**Abbildung 66:** Van t`Hoff-Auftragung des dimensionslosen Verteilungskoeffizienten zur Bestimmung von Adsorptionsenthalpie und –entropie von Essigsäure auf Eis.

Tabelle 10 fasst die erhaltenen Konstanten für die Experimente mit der Essigsäure noch einmal zusammen.

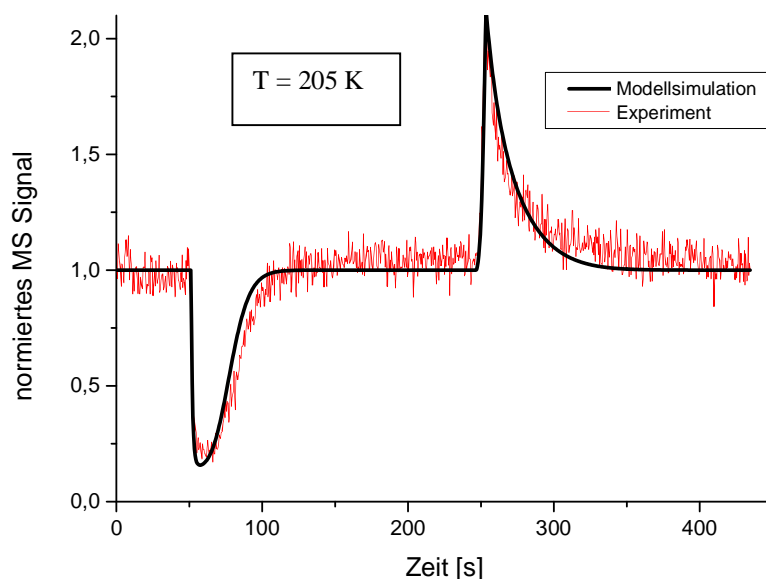
**Tabelle 10:** Lineare Verteilungskoeffizienten und Langmuir-Konstanten für Essigsäure auf Eis für verschiedene Temperaturen

T [K]	$K_L [\text{cm}^3] \times 10^{-14}$	$K_{\text{LinC}} [\text{cm}]$
200	$576 \pm 14$	$1145 \pm 130$
205	$323 \pm 11$	$607 \pm 205$
210	$172 \pm 10$	$359 \pm 77$
215	$108 \pm 3$	$183 \pm 23$
220	$57 \pm 2$	$97 \pm 12$

### 4.3.5.2 Kinetische Auswertung

#### Ameisensäure

Für die Ameisensäure wurde – wie für die Ethanol-Eis-Wechselwirkung ebenfalls eine kinetische Analyse der Messungen durchgeführt. Exemplarisch wird in Abbildung 67 eine Simulationsanpassung des kinetischen Modells bei der „mittleren“ Temperatur von 205 K gezeigt.



**Abbildung 67:** Adsorptions- und Desorptionsprofil von Ameisensäure an Eisoberflächen bei einer Konzentration von  $c = 4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  und einer Temperatur von 205 K. Die anderen Koeffizienten dieser Auftragung lauten:  $k_{\text{ads}} = 3,95 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{\text{des}} = 0,29 \text{ s}^{-1}$  und  $c_{\text{s,max}} = 2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ .

Der Verlauf bei den anderen untersuchten Temperaturen ist vergleichbar mit den temperaturabhängigen Darstellungen aus Kapitel 4.1.1.2 über die Ethanol-Eis-Wechselwirkung (Abbildungen 40-42). Wie zu erwarten ist die Aufnahme auf dem Substrat bei geringeren Temperaturen bevorzugt – der Gleichgewichtszustand nach Ad- bzw. Desorption wird somit bei gleichbleibender Gasphasenkonzentration erst später erreicht.

Die Geschwindigkeitskonstante der Adsorption  $k_{\text{ads}}$  sowie die Desorptionsgeschwindigkeitskonstante  $k_{\text{des}}$  liegen in einem Bereich um  $10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  ( $k_{\text{ads}}$ ) bzw.  $0,5 \text{ s}^{-1}$  ( $k_{\text{des}}$ ). Die Temperaturabhängigkeit beider Geschwindigkeitskonstanten kann nach der Auswertung aller verwendeten Profile der Ameisensäure-Eis-Wechselwirkung – wie schon bei Ethanol

beobachtet – als exponentiell für die Desorption und als wurzelfunktionell bei der Adsorption beschreiben werden.

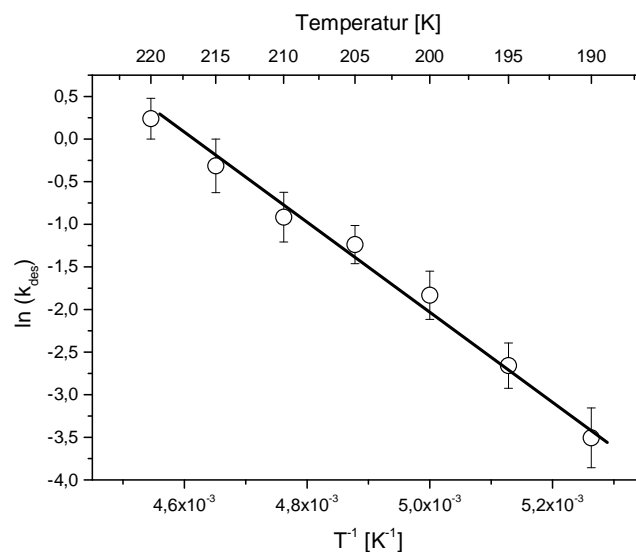
In Tabelle 11 wird eine Übersicht der gewonnenen Konstanten gegeben und gleichzeitig erfolgt die Berechnung der Langmuir-Konstanten  $K_L$  aus den beiden kinetischen Größen nach Gleichung 37 ( $K_L = k_{\text{ads}} / k_{\text{des}}$ ).

**Tabelle 11:** Geschwindigkeitskonstanten und Langmuir-Konstante des kinetischen Modells für die Adsorption von Ameisensäure an Eis.

T [K]	$k_{\text{des}}$ [ $\text{s}^{-1}$ ]	$k_{\text{ads}}$ [ $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ ] $\times 10^{-13}$	$K_L$ [ $\text{cm}^3$ ] $\times 10^{-13}$
190	$0,03 \pm 0,00$	$3,63 \pm 0,14$	$119,37 \pm 11,21$
195	$0,07 \pm 0,01$	$3,67 \pm 0,10$	$52,42 \pm 4,44$
200	$0,16 \pm 0,01$	$3,71 \pm 0,10$	$23,18 \pm 1,60$
205	$0,29 \pm 0,01$	$3,75 \pm 0,06$	$12,93 \pm 0,85$
210	$0,40 \pm 0,02$	$3,79 \pm 0,15$	$9,93 \pm 0,88$
215	$0,73 \pm 0,03$	$3,83 \pm 0,16$	$5,25 \pm 0,51$
220	$1,27 \pm 0,04$	$3,87 \pm 0,13$	$3,05 \pm 0,20$

Die Auswertung durch eine Arrhenius-Auftragung (Abbildung 68) ergibt für das Ameisensäure-Eis-System einen Wert von:

$$E_{A,\text{des}} = 42,0 (\pm 6,1) \text{ kJ mol}^{-1}.$$

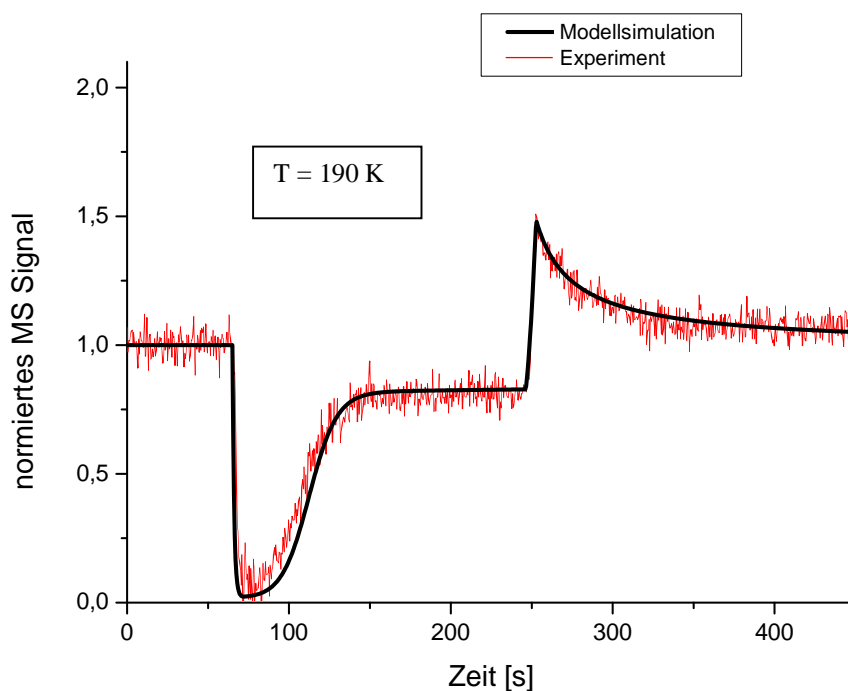


**Abbildung 68:** Arrhenius-Auftragung zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der Desorption für die Ameisensäure.

## Essigsäure

Zur Bestimmung der kinetischen Konstanten der Essigsäure wurde eine Variation des kinetischen Modells benutzt, welche neben dem Adsorptionsmechanismus auch eine mögliche Diffusion in den Bulk zu simulieren erlaubt. Diese Diffusion wurde im Arbeitskreis schon bei früheren Arbeiten durch eine Titration von exponierten Eisproben nachgewiesen [Nehme 2006].

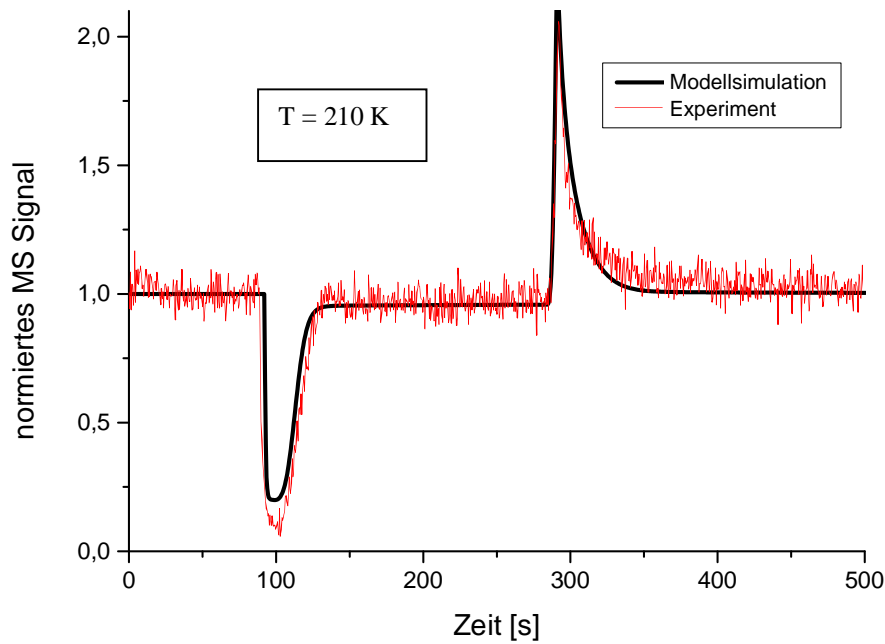
Da der Diffusionsvorgang in den Eisbulk nur bei Temperaturen um bzw. unter 200 K beobachtet wurde, zeigt Abbildung 69 eine Simulation mit einem erkennbaren Diffusionsprozess bei 190 K. Mithilfe der zusätzlichen Parameter des Diffusionsmodells gelingt es im Rahmen dieser Arbeit, erstmals auch Geschwindigkeitskonstanten der Solvation von Molekülen in den Eisbulk bzw. der Segregation aus dem Bulk heraus zu beschreiben.



**Abbildung 69:** Adsorptions- und Desorptionsprofil von Essigsäure an Eisoberflächen bei einer Konzentration von  $c = 4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  und einer Temperatur von 190 K. Die weiteren Konstanten sind  $k_{\text{ads}} = 3,92 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  und  $k_{\text{des}} = 0,02 \text{ s}^{-1}$ ,  $c_{\text{s,max}} = 2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ . Eisdicke  $d = 5 \times 10^{-3} \text{ cm}$ ,  $D = 2,7 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{\text{sol}} = 4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  und  $k_{\text{seg}} = 5 \times 10^{-21} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ .

Das Diffusionsmodell passt ebenso gut die Messungen oberhalb von 200 K an. Als Beispiel dafür ist in Abbildung 70 eine Messung bei 210 K mit der zugehörigen Simulationskurve

gezeigt. Es ist hierbei deutlich zu erkennen, dass der Einfluss des Diffusionsvorgangs auf das Adsorptionsprofil bei höheren Temperaturen geringer wird und dass das initiale Eingangssignal nach der Adsorption wieder beobachtet werden kann. Außerdem sind die Flächenintegrale bei Ad- und Desorption im Vergleich zu Messungen unterhalb von 200 K – sowohl im Experiment als auch in der Simulation – wieder identisch.



**Abbildung 70:** Adsorptions- und Desorptionsprofil von Essigsäure an Eisoberflächen bei einer Konzentration von  $3,5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  und einer Temperatur von 210 K.  $k_{\text{ads}} = 4,08 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  und  $k_{\text{des}} = 0,37$ ,  $c_{\text{s,max}} = 2,5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ . Eisdicke  $d = 5 \times 10^{-3} \text{ cm}$ .  $D = 2 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$   $k_{\text{sol}} = 4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  und  $k_{\text{seg}} = 1 \times 10^{-20} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ .

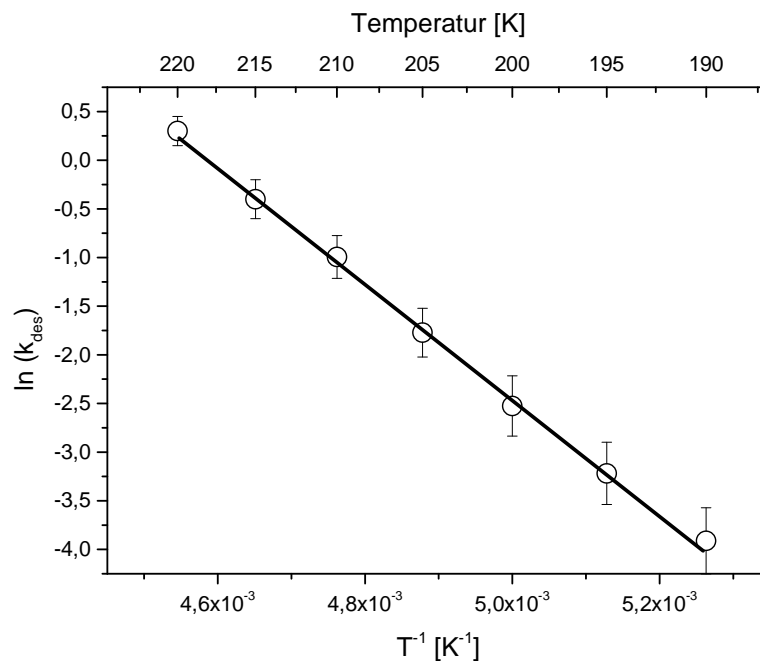
Eine Zusammenfassung der Konstanten des „Kinetischen Modells“ für die Adsorption der Essigsäure an Eis ist in Tabelle 12 angegeben.

**Tabelle 12:** Geschwindigkeitskonstanten und Langmuir-Konstante aus dem kinetischen Modell für die Adsorption von Essigsäure an Eis.

<b>T [K]</b>	<b><math>k_{\text{des}} [\text{s}^{-1}]</math></b>	<b><math>k_{\text{ads}} [\text{cm}^3 \text{s}^{-1}]</math> <math>\times 10^{-13}</math></b>	<b><math>K_L [\text{cm}^3]</math> <math>\times 10^{-13}</math></b>
190	$0,02 \pm 0,00$	$3,92 \pm 0,22$	$196,00 \pm 18,50$
195	$0,04 \pm 0,00$	$3,96 \pm 0,15$	$99,00 \pm 8,54$
200	$0,08 \pm 0,01$	$4,00 \pm 0,20$	$50,00 \pm 6,04$
205	$0,17 \pm 0,01$	$4,04 \pm 0,18$	$23,76 \pm 2,20$
210	$0,37 \pm 0,02$	$4,08 \pm 0,14$	$11,03 \pm 0,97$
215	$0,67 \pm 0,03$	$4,13 \pm 0,15$	$6,16 \pm 0,48$
220	$1,35 \pm 0,08$	$4,17 \pm 0,11$	$3,09 \pm 0,23$

Die Arrhenius-Auftragung zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der Desorption ist in Abbildung 71 dargestellt und ergibt einen Wert von:

$$E_{A,\text{des}} = 49,1 (\pm 6,8) \text{ kJ mol}^{-1}.$$



**Abbildung 71:** Arrhenius-Auftragung zur Bestimmung der Aktivierungsenergie der Desorption für die Essigsäure.

Die kinetischen Koeffizienten des Phasentransfers ( $k_{\text{sol}}$  und  $k_{\text{seg}}$ ) in den Bulk befinden sich in der in Tabelle 13 aufgezeigten Größenordnung. Die Eisdicke wurde bei den Simulationen konstant auf einen Wert von  $5 \times 10^{-3}$  cm [Behr et al. 2006] gesetzt. Der verwendete Diffusionskoeffizient besitzt die von Livingston et al. [Livingston et al. 2002] formulierten Werte und Temperaturabhängigkeit.

**Tabelle 13:** Geschwindigkeitskonstanten des Phasentransfers und die Löslichkeitskonstante für Essigsäure in Eis

	<b>Essigsäure</b>
$k_{\text{sol}} [\text{s}^{-1}]$	$5 \times 10^{-3}$
$k_{\text{seg}} [\text{cm}^3 \text{s}^{-1}]$	$5 \times 10^{-21}$
$d [\text{cm}]$	$5 \times 10^{-3}$
$K_S [\text{cm}^{-3}]$	$10^{18}$

Durch die Bestimmung von  $K_S$  ( $K_S = k_{\text{sol}} / k_{\text{seg}}$ ) ist es möglich, mit einer Verknüpfung mit der Langmuir-Konstante  $K_L$  einen Koeffizienten zu bestimmen, der den kompletten Lösungsprozess von Gasen in kondensierten Phasen (der Adsorption an; bzw. der Solvation in der kondensierten Phase) beschreiben kann. Analog zu den Absorptionsvorgängen in der flüssigen Phase wird dieser Koeffizient nachfolgend als Henry-Konstante  $K_H \{-\}$  bezeichnet. Durch Multiplikation von  $K_L \{\text{cm}^3\}$  und  $K_S \{\text{cm}^{-3}\}$  (vgl. Gleichung 86) entsteht eine dimensionslose Kennzahl im Bereich von  $K_H = 10^6$  – über eine vergleichbare Größenordnung dieses Koeffizienten wurde in diesem Arbeitskreis bereits berichtet [Nehme 2010]. Eine ähnliche Größenordnung der Henry-Konstante wird bei Flüssigkeitsuntersuchungen mit Essigsäure und Wasser knapp über dem Gefrierpunkt beobachtet [Sander 1999].

$$K_H = K_S \times K_L \quad \{-\} \quad (86)$$

Diese Parameter sollten zunächst als Anhaltspunkt für spätere Untersuchungen dienen. Zumindest die Größenordnung der Solvationsgeschwindigkeitskonstante  $k_{\text{sol}}$  stimmt mit einem weiteren – jedoch auf tiefere Temperaturen extrapolierten – Literaturwert überein [Jayne et al. 1991]. In dem untersuchten Temperaturbereich ergeben sich nach Jayne et al. Werte zwischen  $5 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$  für 190 K und  $5 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$  für 220 K.

## 4.4 Vergleich der Verbindungen untereinander und mit Literaturdaten

Die Wechselwirkung der unterschiedlichen Spurengase mit reinen Eisoberflächen wird in der Literatur häufig mithilfe des linearen Verteilungskoeffizienten  $K_{\text{LinC}} \{ \text{cm} \}$  beschrieben. In diesem Abschnitt sollen die Substanzen an Hand dieses Koeffizienten miteinander verglichen werden und somit der Einfluß verschiedener chemischer Eigenschaften (z.B. Größe, Funktionalität) untersucht werden. Die Ergebnisse der untersuchten Gase dieser Arbeit werden dabei nacheinander mit den Literaturdaten verglichen.

### 4.4.1 Vergleich der Verbindungen untereinander

#### Ethanol

Ein Vergleich der vier unterschiedlichen Literaturstellen [Sokolov und Abbatt 2002; Peybernes et al. 2004; Kerbrat et al. 2007; Symington et al. 2012] liefert für Ethanol eine relativ gute Übereinstimmung der Daten. Nach [IUPAC 2007] kann ein nicht gewichteter Fit der insgesamt vorhandenen Daten durch die folgende Gleichung im Temperaturbereich zwischen 210 und 250 K beschrieben werden:

$$K_{\text{LinC}} = 5 \times 10^{-14} \times \exp \left\langle \frac{7500}{T[\text{K}]} \right\rangle \quad \{ \text{cm} \} \quad (87)$$

Zunächst bleibt festzuhalten, dass in dem Gültigkeitsbereich eine gute Übereinstimmung mit den bevorzugten Werten zu finden ist. Allerdings ist auch ein Trend zu erkennen, der auch bei den im Folgenden diskutierten Substanzen zu beobachten sein wird. Die anderen Literaturstellen besitzen in der Regel deutlich höhere Verteilungskoeffizienten als bei der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Methode. Je tiefer die Temperatur ist, desto größer ist der Unterschied zwischen den Werten. Daraus resultieren meistens andere Temperaturabhängigkeiten und häufig deutlich höhere Adsorptionsenthalpien als sie im Rahmen dieser Arbeit beobachtet wurden. Generell sollte auch angemerkt werden, dass Enthalpien oberhalb von  $-50 \text{ kJ mol}^{-1}$ , wie sie in den anderen Literaturstellen häufig beschrieben werden, in der Regel einen Hinweis auf eine irreversible, chemische Adsorption geben und somit nicht für die „typische“ Physisorption beobachtet werden sollten.



Ein Vergleich der in dieser Arbeit gewonnenen Koeffizienten mit den Koeffizienten der anderen, vorhandenen Daten ist in Tabelle 14 dargestellt. Hellgrau unterlegt ist dabei der Bereich der Gültigkeit der bevorzugten Werte.

**Tabelle 14:** Vergleich der linearen Verteilungskoeffizienten von Ethanol mit der Literatur [IUPAC 2007]. ep  $\equiv$  extrapoliert.

<b>T [K]</b>	<b>bevorzugte Werte <math>K_{\text{LinC}}</math> [cm]</b>	<b>diese Arbeit <math>K_{\text{LinC}}</math> [cm]</b>
190	6953 ep	$632 \pm 93$
195	2527 ep	$376 \pm 72$
200	966 ep	$330 \pm 38$
205	387 ep	$201 \pm 42$
210	162	$137 \pm 20$
215	71	$45 \pm 8$
220	32	$24 \pm 5$

Die folgenden zwei Gründe könnten die Ursache dieser Differenz sein. Zunächst unterscheidet sich die Methode der Eiserzeugung von den Untersuchungen in diesem Arbeitskreis. Während bei den anderen Arbeiten die Eisfilme durch das Gefrieren von Wasser erzeugt werden, wird in dieser Arbeit die Deposition von Wasserdampf an den kalten Wänden des Strömungsreaktors benutzt um eine gleichmäßige „Schneeoberfläche“ zu erzeugen. Diese hier benutzte Methode sollte eher den Bedingungen in der oberen Troposphäre / unteren Stratosphäre entsprechen, da der Wasserdampf durch das Erreichen des Frostpunktes bei etwa 190 K direkt vom gasförmigen in den festen Zustand sublimiert.

Der zweite Grund für die höheren linearen Verteilungskoeffizienten könnte darin begründet liegen, dass dem Gasfluss bei den anderen Methoden immer auch etwas Wasserdampf zugesetzt wurde, um ein Ausdünnen des Eisfilms zu verhindern. Eine nicht exakt geregelte, zu hohe Übersättigung mit Wasserdampf könnte zu einem bereits bei Peybernes [Peybernes et al. 2004] diskutierten „Adlayer-Wachstum“ führen. Falls während des Adsorptionsprozesses - gerade bei tiefen Temperaturen und hohen Konzentrationen - Ethanol-Moleküle durch die Erzeugung einer neuen hochdynamischen Eisschicht „begraben“ werden, kommt es somit zu einer erhöhten Nettoadsorption von Spurengasmolekülen.

Bei höheren Temperaturen ist der Unterschied der Koeffizienten deutlich geringer, was ebenfalls für diese zweite Theorie spricht. Für Ethanol sind jedoch die experimentell gewonnenen Werte alles in Allem mit den anderen Literaturstellen vergleichbar, gerade wenn man den Gültigkeitsbereich der bevorzugten Werte (siehe Gleichung 87), der zwischen 210 und 250 K liegt, berücksichtigt. Trotz dieser recht unterschiedlichen Methoden in Eiserzeugung und Messung unterscheiden sich die Werte im Gültigkeitsbereich (210 -220 K) um maximal einen Faktor zwei. Bei tiefen Temperaturen gibt es leider keine weiteren Vergleichsmöglichkeiten, so dass die Werte zwischen 190 und 210 K dieser Arbeit nicht weiter verifiziert werden können.

## Acetaldehyd

Für Acetaldehyd resultieren die temperaturabhängigen linearen Verteilungskoeffizienten aus der folgenden Gleichung in einem Gültigkeitsbereich zwischen 140 und 170 K [IUPAC 2007]:

$$K_{\text{LinC}} = 3,8 \times 10^{-10} \times \exp\left\langle \frac{4174}{T[\text{K}]} \right\rangle \quad \{\text{cm}\} \quad (88)$$

**Tabelle 15:** Vergleich von  $K_{\text{LinC}}$  (Acetaldehyd)  
mit der Literatur [IUPAC 2007]. ep  $\equiv$  extrapoliert.

T [K]	bevorzugte Werte $K_{\text{LinC}}$ [cm]	diese Arbeit $K_{\text{LinC}}$ [cm]
190	7,00 ep	$3,56 \pm 0,79$
195	4,37 ep	$1,82 \pm 0,20$
200	2,78 ep	$1,32 \pm 0,35$
205	1,81 ep	$1,22 \pm 0,11$
210	1,21 ep	$0,96 \pm 0,21$
215	0,82 ep	$0,89 \pm 0,15$
220	0,57 ep	$0,56 \pm 0,06$

In Tabelle 15 wird ein Vergleich mit den in der Literatur gefundenen Werten hergestellt [Hudson et al. 2002; Petitjean et al. 2009]. Wiederum fällt auf, dass die Werte der Literatur

leicht erhöht, aber dennoch nur maximal um einen Faktor 2 von den in dieser Arbeit bestimmten Werten abweichen. Je höher die Temperatur ist, desto ähnlicher sind auch die Ergebnisse, was wiederum für die bereits aufgestellte Theorie des „Adlayer-Wachstums“ bei tiefen Temperaturen spricht.

## **Ameisensäure**

Wenn man die Werte von der Ameisensäure mit den Literaturwerten [von Hessberg et al. 2008; Symington et al. 2010] vergleicht, beobachtet man bei den Messungen dieser Arbeit wiederum geringere Werte für den linearen Verteilungskoeffizienten. Der Unterschied ist bei der Ameisensäure deutlicher ausgeprägt als bei den drei anderen Substanzen.

**Tabelle 16:** Vergleich von  $K_{\text{LinC}}$  (Ameisensäure) dieser Arbeit mit [Symington et al. 2010].  
ep  $\equiv$  extrapoliert.

<b>T [K]</b>	<b>Sym 10 <math>K_{\text{LinC}}</math> [cm]</b>	<b>diese Arbeit <math>K_{\text{LinC}}</math> [cm]</b>
190	8546 ep	$2238 \pm 611$
195	4269 ep	$1050 \pm 214$
200	2207 ep	$690 \pm 177$
205	1179 ep	$354 \pm 102$
210	649	$181 \pm 42$
215	367	$110 \pm 14$
220	213	$40 \pm 3$

Die Werte unterscheiden sich relativ konstant um einen Faktor 4 zu denen von Symington. Dabei ist wiederum der Temperaturbereich grau unterlegt, in dem von Symington et al. die linearen Verteilungskoeffizienten bestimmt wurden. Das bedeutet aber auch, dass für beide Arbeiten ähnliche Wechselwirkungsenergien – Adsorptionseenthalpie nach van’t Hoff – gefunden werden können.

Neben den bereits im Abschnitt über Ethanol bemühten Erklärungen (unterschiedliche Eisoberfläche, Adlayer-Wachstum) können bei beiden Säuren weitere Gründe die hohe Differenz der linearen Verteilungskoeffizienten erklären. Eine neue Studie

[Pappagiannakopoulos et al. 2014] zeigt, dass Wassermoleküle aus der Gasphase leichter in Eisoberflächen eingebaut werden können, falls diese bereits mit (Essig-)Säure belegt ist. Diese Co-Adsorptionseffekte könnten daher zu einem verstärkten Adlayer-Wachstum bei beiden hydrophilen organischen Säuren führen, falls Wasserdampf während der Adsorptions-/Desorptionsmessungen hinzugefügt wird.

## **Essigsäure**

Tabelle 17 zeigt einen Vergleich der linearen Verteilungskoeffizienten von Essigsäure an Eisoberflächen mit verschiedenen Literaturquellen [Picaud et al. 2005; von Hessberg et al. 2008; Symington et al. 2010]. Wie bei den anderen Substanzen bereits festgestellt, sind die Werte des linearen Verteilungskoeffizienten bei den Messungen dieses Versuchsaufbaus abermals geringer. Lediglich die Messungen von Picaud aus dem Jahr 2005 haben noch geringere lineare Verteilungskoeffizienten  $K_{\text{LinC}}$  als die in dieser Arbeit beobachteten. Die Messungen von von Hessberg, die zudem in einem ähnlichen Temperaturbereich durchgeführt worden sind, weichen in etwa um einen Faktor 20 ab. Die Tendenz, dass die Essigsäure die größten Verteilungskoeffizienten der untersuchten Substanzen besitzt, stimmt jedoch mit allen Literaturstellen überein.

**Tabelle 17:** Vergleich der Verteilungskoeffizienten  $K_{\text{LinC}}$  für Essigsäure auf Eis verschiedener Literaturstellen. ep  $\equiv$  extrapoliert.

<b>T [K]</b>	<b>Pic 05 <math>K_{\text{LinC}}</math> [cm]</b>	<b>vHe 08 <math>K_{\text{LinC}}</math> [cm]</b>	<b>Sym 10 <math>K_{\text{LinC}}</math> [cm]</b>	<b>diese Arbeit <math>K_{\text{LinC}}</math> [cm]</b>
200	276,6	34789	13313 ep	$1145 \pm 130$
205	237	15689	6641 ep	$607 \pm 205$
210	184,5	7349	3242 ep	$359 \pm 77$
215	137	3566	1821 ep	$183 \pm 23$
220	97	1788	996	$97 \pm 12$

## **Vergleich der Substanzen untereinander**

Tabelle 18 vergleicht die in dieser Arbeit bestimmten linearen Verteilungskoeffizienten  $K_{\text{LinC}}$  für die vier verschiedenen Substanzen. Die organischen Säuren besitzen hierbei die höchsten

Verteilungskoeffizienten, gefolgt von Ethanol. Die geringsten Werte wurden für Acetaldehyd bestimmt. Zudem fällt auf, dass sich die relativen Fehler in einem Bereich zwischen 8 % und 25 % befinden. Die Bestimmungsmethode über die initialen Steigungen ist also in der Regel mit einem hohen Fehler behaftet.

**Tabelle 18:** Vergleich der linearen Verteilungskoeffizienten  $K_{\text{LinC}}$  dieser Arbeit

T [K]	$K_{\text{LinC}}$ [cm]			
	Ethanol	Acetaldehyd	Ameisensäure	Essigsäure
190	632,0 ± 93,0	3,6 ± 0,8	2238,0 ± 611,0	-
195	376,0 ± 72,0	1,9 ± 0,2	1050,0 ± 214,0	-
200	330,0 ± 38,0	1,3 ± 0,4	690,0 ± 177,0	1145,0 ± 130,0
205	201,0 ± 42,0	1,2 ± 0,1	345,0 ± 102,0	607,0 ± 205,0
210	137,0 ± 20,0	1,0 ± 0,2	181,0 ± 42,0	359,0 ± 77,0
215	45,0 ± 8,0	0,9 ± 0,2	110,0 ± 14,0	183,0 ± 23,0
220	24,0 ± 5,0	0,6 ± 0,1	40,0 ± 3,0	97,0 ± 12,0

Tabelle 19 fasst noch einmal die thermodynamisch, aus der Flächenintegration der adsorbierten Moleküle, gewonnenen Langmuir-Konstanten  $K_L$  zusammen und stellt diese mit den durch das „Kinetische Modell“ berechneten Werten gegenüber.

**Tabelle 19:** Vergleich der thermodynamischer Auswertungsmethode (TD) mit der Berechnung an Hand von kinetischen Daten (KM)

T [K]	Ethanol		Ameisensäure		Essigsäure	
	$K_L$ [cm <sup>3</sup> ] x 10 <sup>-13</sup> (TD)	$K_L$ [cm <sup>3</sup> ] x 10 <sup>-13</sup> (KM)	$K_L$ [cm <sup>3</sup> ] x 10 <sup>-13</sup> (TD)	$K_L$ [cm <sup>3</sup> ] x 10 <sup>-13</sup> (KM)	$K_L$ [cm <sup>3</sup> ] x 10 <sup>-13</sup> (TD)	$K_L$ [cm <sup>3</sup> ] x 10 <sup>-13</sup> (KM)
190	54,1	46,3	107,4	119,4	-	196,0
195	34,8	23,6	62,1	52,4	-	99,0
200	25,3	17,5	31,1	23,1	57,6	50,2
205	16,6	13,0	17,6	12,9	32,3	23,8
210	10,3	7,7	11,3	10,0	17,2	11,0
215	3,7	3,8	5,6	5,3	10,8	6,2
220	2,0	2,3	2,2	3,1	5,7	3,1

Hierbei ist unmittelbar die gute Übereinstimmung der drei untersuchten Substanzen – Ethanol, Ameisensäure und Essigsäure – zu beobachten. Auch die durch van't Hoff-

Auftragung (TD, thermodynamische Auswertung) beziehungsweise durch Arrhenius-Auftragung (KM, „Kinetisches Modell“) erhaltenen Adsorptionseenthalpien  $\Delta H_{\text{ads}}$  korrespondieren – wie in Tabelle 20 zu sehen – innerhalb ihrer Fehlergrenzen sehr gut miteinander. Zur Gewinnung dieser thermodynamischen Daten wurde – falls vorhanden – die Enthalpie aus den van’t Hoff-Auftragungen für  $K_L$  und  $K_{\text{LinC}}$  auf Grund ihres Fehlers gewichtet und danach gemittelt.

**Tabelle 20:** Vergleich der Adsorptionseenthalpie  $\Delta H_{\text{ads}}$  beider Methoden (TD zu KM)

Substanz	Adsorptionseenthalpie $\Delta H_{\text{ads}}$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]		Adsorptionseentropie $\Delta S_{\text{ads}}$ [J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> ]
	TD	KM	
Ethanol	-37,3 (± 5,1)	-34,9 (± 5,9)	-9,1 (± 24,6)
Acetaldehyd	-18,2 (± 4,0)	-	-51,2 (± 12,1)
Ameisensäure	-44,0 (± 4,0)	-42,0 (± 6,1)	-30,3 (± 14,9)
Essigsäure	-43,2 (± 4,1)	-49,1 (± 6,8)	-27,1 (± 9,7)

Tabelle 20 vergleicht die Adsorptionseenthalpien, die im Rahmen dieser Arbeit auf unterschiedliche Arten gewonnen wurden. Der Vergleich zwischen der Adsorptionseenthalpie aus der thermodynamischen Auswertung mit der Aktivierungsenergie der Desorption  $E_{\text{A,des}}$  aus der kinetischen Auswertung zeigt ebenfalls die gute Übereinstimmung beider Methoden. Aus der Ähnlichkeit von  $E_{\text{A,des}}$  zu  $-\Delta H_{\text{ads}}$  schließt man, dass es bei den untersuchten Prozessen keine zusätzliche, bestimmbare Aktivierungsbarriere des Adsorptionsvorgang gibt.

Hierbei wird beobachtet, dass die Enthalpien innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen. Das thermodynamische Auswertungsmodell liefert auf Grund der Analysemethode (direkte Auswertung der Adsorptions- / Desorptionsprofile durch die Flächenintegrale) die präziseren Werte für die Langmuir-Konstante  $K_L$  und damit genauere Ergebnisse als die Bestimmung über die initiale Steigung oder das „Kinetische Modell“. Der Unterschied zwischen beiden Modellen (TD und KM) befindet sich jedoch innerhalb der Fehlergrenzen, so dass ähnliche Adsorptionseenthalpien  $\Delta H_{\text{ads}}$  erhalten werden.

Abschließend werden noch einmal die Ergebnisse der thermodynamischen Analyse der vier untersuchten Substanzen in Tabelle 21 dargestellt und mit den Literaturdaten verglichen.

**Tabelle 21:** Vergleich der Literaturwerte der Adsorptionsenthalpie  $\Delta H_{\text{ads}}$  mit dieser Arbeit

Substanz	Adsorptionsenthalpie [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ]					
<b>Ethanol</b>	Sok 02	Pey 04	Ker 07	Sym 12		diese Arbeit
	<b>-62</b>	<b>-57</b>	<b>-68</b>	<b>-46</b>		<b><math>-37 \pm 6</math></b>
<b>Acetaldehyd</b>	Hud 02	Pet 09				
	<b>-25</b>	<b>-16</b>				<b><math>-22 \pm 4</math></b>
<b>Ameisensäure</b>	vHe 08	Sym 10				
	<b>-51</b>	<b>-44</b>				<b><math>-44 \pm 4</math></b>
<b>Essigsäure</b>	Sok 02	Pic 05	vHe 08	Ker 10	Sym 10	
	<b>-73</b>	<b>-34</b>	<b>-55</b>	<b>-62</b>	<b>-49</b>	<b><math>-46 \pm 4</math></b>

Die Tendenzen sind in dieser Tabelle deutlich zu erkennen. Acetaldehyd besitzt die geringste Wechselwirkungsenergie mit Eisoberflächen in dem beobachteten Temperaturbereich zwischen 190 und 220 K, während die intensivste Interaktion zwischen den organischen Säuren und Eis stattfindet. Ethanolmoleküle besitzen ebenfalls eine hohe Adsorptionsenthalpie auf Eissubstraten, die sich knapp unterhalb von  $-40 \text{ kJ mol}^{-1}$  befindet.

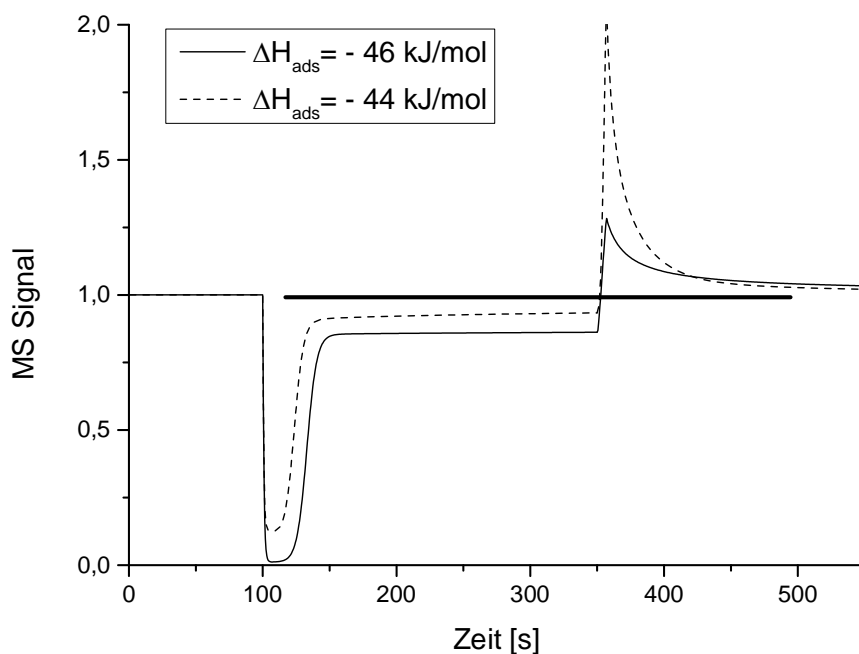
Die in dieser Arbeit mit unterschiedlichen Auswertungsmethoden bestimmten Energien stimmen in den Fehlergrenzen (siehe Abschnitt Fehlerrechnung im Anhang) miteinander überein. Zudem entsprechen die Werte tendenziell denen der Literatur; lediglich die Interpretation der Essigsäure-Eis-Wechselwirkung – auf Grund der bereits weiter oben diskutierten Probleme – besitzt eine hohe Varianz der Werte für die Adsorptionsenthalpie  $\Delta H_{\text{ads}}$ .

Die Annahme der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Adsorpt und Substrat bei dem Adsorptionsvorgang passt ebenso zu den im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Ergebnissen. Die typische Bindungsstärke einer solchen Wasserstoffbrücke liegt bei etwa  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$  [Atkins und de Paula 2006]. Acetaldehyd bildet also genau eine Brückenbindung mit der Oberfläche aus, während die polareren Ethanol- und Säuremoleküle 1 ½ bzw. 2 Bindungen mit dem Eis bilden.

#### 4.4.2 Diffusionsvorgänge und ihre Nachweisbarkeit

Die Frage, warum die Diffusion nur bei der Essigsäure und nicht bei der Ameisensäure beobachtet wird, kann durch unterschiedliche Punkte diskutiert werden. Im Folgenden werden einige Sensibilitätstest bei einer Temperatur von 190 K durchgeführt, um die experimentelle Nachweisbarkeit des Phasentransports in den Eisbulk zu verdeutlichen.

a)  $\Delta H_{\text{ads}}$ : Nach Tabelle 21 gibt es zunächst einen Unterschied in der Adsorptionsenthalpie zwischen Essig- und Ameisensäure, welcher bei etwa  $2 \text{ kJ mol}^{-1}$  liegt.



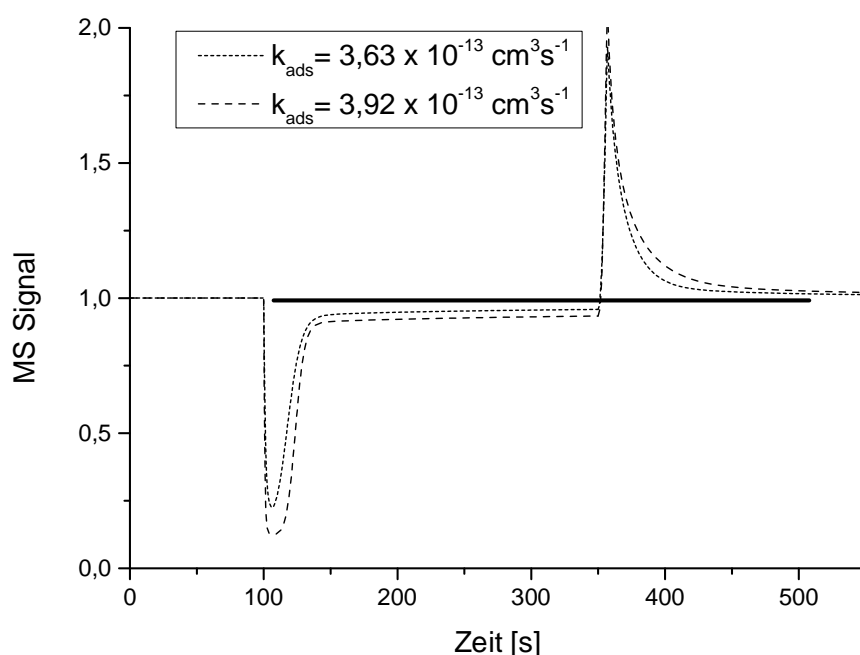
**Abbildung 72:** Vergleich der Auswirkung auf das Adsorptionsprofil einer um  $4 \text{ kJ mol}^{-1}$  verringerten Adsorptionsenthalpie. Die dicke Linie dient hierbei als Orientierungshilfe.

Eine um  $2 \text{ kJ mol}^{-1}$  geringere Enthalpie bewirkt in dem gewählten Beispiel bereits einen Unterschied der Gleichgewichtsaufnahme (engl.: steady state uptake) von circa 5 %. Diese Differenz der Gleichgewichtsaufnahme ist allerdings auch konzentrations- und temperaturabhängig. In den Darstellungen dieses Abschnitts wurde mit einer konstanten Gasphasenkonzentration von  $5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  simuliert.



b)  $k_{\text{ads}}$ : Die im Rahmen dieser Arbeit beobachtete, um circa 5 % geringere Adsorptionsgeschwindigkeitskonstante der Ameisensäure ( $3,87 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  im Vergleich zu  $4,17 \times 10^{-13}$  bei der Essigsäure bei einer Temperatur von 220 K), hat ebenfalls einen Einfluss.

Ein logisch nachvollziehbares Argument für eine geringere Geschwindigkeit der Adsorption von dem kleineren Ameisensäuremolekül ist der geringere Stoßquerschnitt  $\sigma_0 \{\text{cm}^2\}$  eines kleineren Moleküls. Den linearen Zusammenhang zwischen dem Stoßquerschnitt und der Adsorptionsgeschwindigkeit verdeutlicht Gleichung 43 in den Grundlagen (Abschnitt 2.2.1). Der Einfluss einer Halbierung dieses Querschnitts ist in Abbildung 73 gezeigt und beträgt bei dem gewählten Beispiel etwa 3 %.

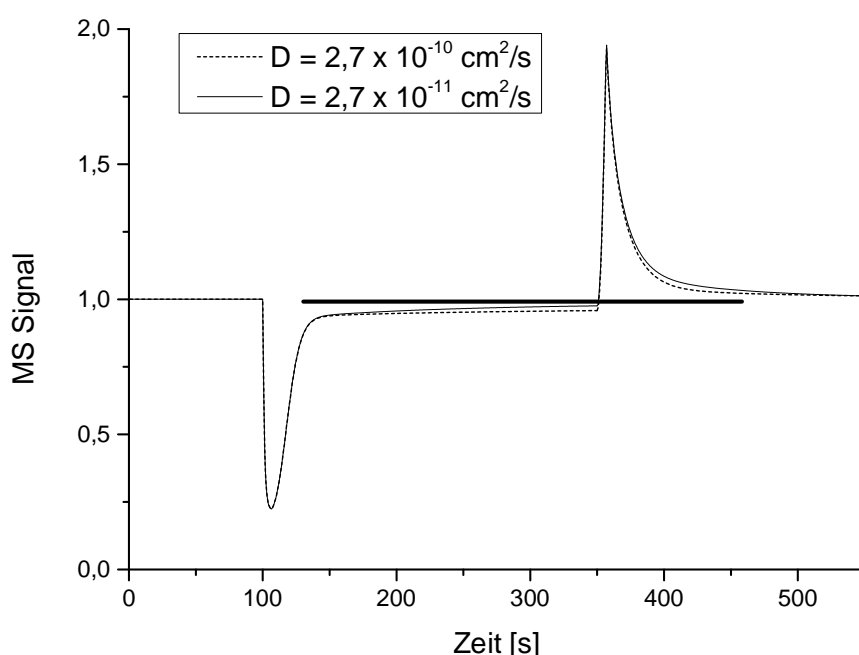


**Abbildung 73:** Vergleich der Auswirkung auf das Adsorptionsprofil bei der Verringerung von  $k_{\text{ads}}$ . Die dicke Linie dient hierbei als Orientierungshilfe.

c) **D:** Zuletzt belegt die Literatur einen geringen Diffusionskoeffizient bei tiefen Temperaturen. Zwischen Essig- und Ameisensäure liegt der Unterschied bereits bei einer Zehnerpotenz für Temperaturen um 190 K [Livingston et al. 2002]. Dieser Unterschied wird bei ansteigender Temperatur minimiert und schlussendlich ab etwa 220 K umgekehrt. Die

Größenordnung und eine mögliche Temperaturabhängigkeit dieser Konstanten sind für die Wechselwirkung von organischen Substanzen mit Eisoberflächen noch gänzlich unbekannt. Eine weiterführende Diskussion ihrer Bedeutung ist somit spekulativ.

Den Einfluss des Diffusionskoeffizienten, der bei etwa einem weiteren Prozent bei der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten zeitlichen Beobachtung liegt, zeigt Abbildung 74. Zu erkennen ist außerdem – je länger die Expositionszeit der Oberfläche ist, desto größer wird auch die Relevanz der Diffusion.



**Abbildung 74:** Auswirkung auf das Adsorptionsprofil bei einer Verringerung des Diffusionskoeffizienten um eine Zehnerpotenz. Die dicke Linie dient hierbei als Orientierungshilfe.

d) Des Weiteren können andere Koeffizienten die Adsorptions- / Desorptionsprofile im Gleichgewichtszustand beeinflussen. Hierzu gehören die Geschwindigkeitskonstanten der Solvation  $k_{\text{sol}}$  und der Segregation  $k_{\text{seg}}$ . Wird  $k_{\text{sol}}$  verringert so wird auch weniger Substanz in den Bulk transportiert. Ein schnellerer Transfer von Molekülen an die Oberfläche kann durch eine Erhöhung von  $k_{\text{seg}}$  erfolgen.

Zusammenfassend bleibt also festzuhalten, dass die Adsorptionseenthalpie  $\Delta H_{\text{ads}}$  – bei konstanter Temperatur – den größten Einfluss auf das beobachtbare Adsorptions-/

Desorptionsprofil besitzt. Falls sich also weniger Moleküle auf der Adsorbensoberfläche befinden, ist der Einfluss des Bulktransportvorgangs bei der Betrachtung von typischen Adsorptionsprofilen geringer ausgeprägt.

## **4.5 Atmosphärische Bedeutung der Ergebnisse**

Nach der Darstellung der Ergebnisse dieser Arbeit widmet sich dieser Abschnitt um die atmosphärische Bedeutung der voran gegangenen Adsorptionsuntersuchungen. In der oberen Troposphäre beziehungsweise der untere Stratosphäre existiert typischerweise ein Umgebungsdruck von etwa  $10^5$  Pa bei durchschnittlichen Temperaturen um  $-60^\circ\text{C}$ . Bei Mischungsverhältnissen aller untersuchten Substanzen im Bereich um etwa 100 ppbV entspricht dies nach der allgemeinen Gasgleichung Gasphasenkonzentrationen um  $10^8$  Molekülen pro  $\text{cm}^3$ .

Bei diesen geringen Konzentrationen kann man von einem linearen Zusammenhang der Adsorptionsisothermen ausgehen (Henry-Adsorption). Die linearen Verteilungskoeffizienten  $K_{\text{LinC}}$  wurden für alle vier Substanzen bestimmt. Mithilfe dieser Größe und der Oberflächendichte  $A_d$  von UT/LS-Zirruswolken ( $20 - 20\,000 \mu\text{m}^2 / \text{cm}^3$  [Hudson et al. 2002]) kann nun der prozentuale Anteil von an der Eisoberfläche adsorbierten Molekülen auf der Oberfläche ( $\%SF = \% \text{surface}$ ) in Abhängigkeit der Temperatur durch Gleichung 89 dargestellt werden.

$$\% SF = 100\% \times K_{\text{LinC}}(T) \times A_d \quad (89)$$

Durch die hohen Wechselwirkungsenergien aller untersuchten Substanzen (besonders die von beiden organischen Säuren) können sich die Spurengase bereits bei geringen Gasphasenkonzentrationen auf Eisoberflächen akkumulieren. Besonders die dichtesten Zirruswolken ( $2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ ) sind eine wichtige Senke für die analysierten hydrophilen Stoffe. Tabelle 18 zeigt die maximalen Oberflächenanreicherungsgrenzen für Ethanol, Acetaldehyd, Ameisensäure und die Essigsäure für diese Oberflächendichte. Für beide organischen Säuren liegt die Anreicherung der Eisoberfläche bei den tiefsten Temperaturen bei etwa 50 % im Bezug auf die Gesamtkonzentration in der umgebenden Gasphase. Maximal 15 % des gasförmigen Ethanols adsorbieren bei 190 K auf Eis. Eine untergeordnete Rolle als Senke spielen dichte Zirruswolken für Acetaldehyd. Die Wechselwirkung ist in dem untersuchten Temperaturbereich zu schwach, um eine maximale Abscheidung im Promillebereich zu beobachten.

**Tabelle 22:** Maximale Anreicherung des in der Gasphase vorhandenen Spurengases für dichte Zirren ( $2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ ).

Substanz	Temperatur [K]	%SF <sub>max</sub>
Ethanol	190	12,64
	195	7,52
	200	6,60
	205	4,02
	210	3,24
	215	1,42
	220	0,64
Acetaldehyd	190	0,07
	195	0,04
	200	0,03
	205	0,02
	210	0,02
	215	0,02
	220	0,01
Ameisensäure	190	44,76
	195	21,00
	200	13,80
	205	6,90
	210	3,62
	215	2,20
	220	0,80
Essigsäure	200	22,90
	205	12,14
	210	7,28
	215	3,66
	220	1,94

Interessant sind mit Sicherheit die Anreicherungen der beiden organischen Säuren auf Eisoberflächen. Die Essigsäure weist hierbei die höchsten Werte auf. Es ergeben sich bei den tiefsten Temperaturen Anreicherungswerte von circa 50 %. Auf eine Angabe dieser Werte wird allerdings verzichtet, da unterhalb von 200 K keine thermodynamische Auswertung der Messwerte erfolgte und keine verlässlichen linearen Verteilungskoeffizienten bestimmt wurden. Gerade in diesem Bereich sollte allerdings die höchste Anreicherung in dichten

Zirruswolken erreicht werden. Auch die bereits geführte Diskussion über einen erhöhten Phasentransport von Essigsäure in das Adsorbens hinein könnte dazu führen, dass Zirren bei tiefen Temperaturen zu einer wichtigen Senke der organischen Säure in der UT/LS zählen. Neben einer Verringerung der Gasphasenkonzentration entziehen sich die Substanzen durch die Anreicherung an Eis der Photochemie. Zudem wird ein vertikaler und horizontaler Transport an den Eispartikel durch die Adsorption initiiert.

Ein weiterer interessanter Aspekt ist der Einfluss von diesen Anreicherungsprozessen an Eisoberflächen auf den Strahlungshaushalt oder auf das Vorkommen von Eispartikeln in der UT/LS. Diese Prozesse wurden bislang allerdings noch nicht ausreichend untersucht um qualitative Aussagen zu tätigen.

## **4.6 Strukturuntersuchungen der Eisoberflächen**

In dem nachfolgenden Kapitel wird die Struktur des im Strömungsreaktor untersuchten Adsorbens in dem interessierenden Temperaturbereich aufgeklärt. Neben der Elektronenmikroskopie (4.6.1) werden auch die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse gezeigt und diskutiert.

### **4.6.1 Elektronenmikroskopie**

Bei den Untersuchungen an dem Rasterelektronenmikroskop wurden unterschiedliche Eismodifikationen in Abhängigkeit der Temperatur beobachtet. Insgesamt gelang es, diese Modifikationen in drei verschiedene zu unterteilen: Amorphes Eis, kubisches Eis  $I_c$  und das unter den Versuchsbedingungen und ebenso in der Atmosphäre thermodynamisch bevorzugte hexagonale Eis  $I_h$ . Wenn eine Resublimation von Wasserdampf auf dem Probehalter des Mikroskops – entsprechend der Abscheidungsmethode im Strömungsreaktor während der Versuchsdurchführung – gelungen war, konnte die Alterung der Eisschicht beobachtet werden. In den Untersuchungen innerhalb dieser Arbeit wurde sowohl eine wachsende Eisoberfläche, als auch eine schrumpfende Oberfläche beobachtet.

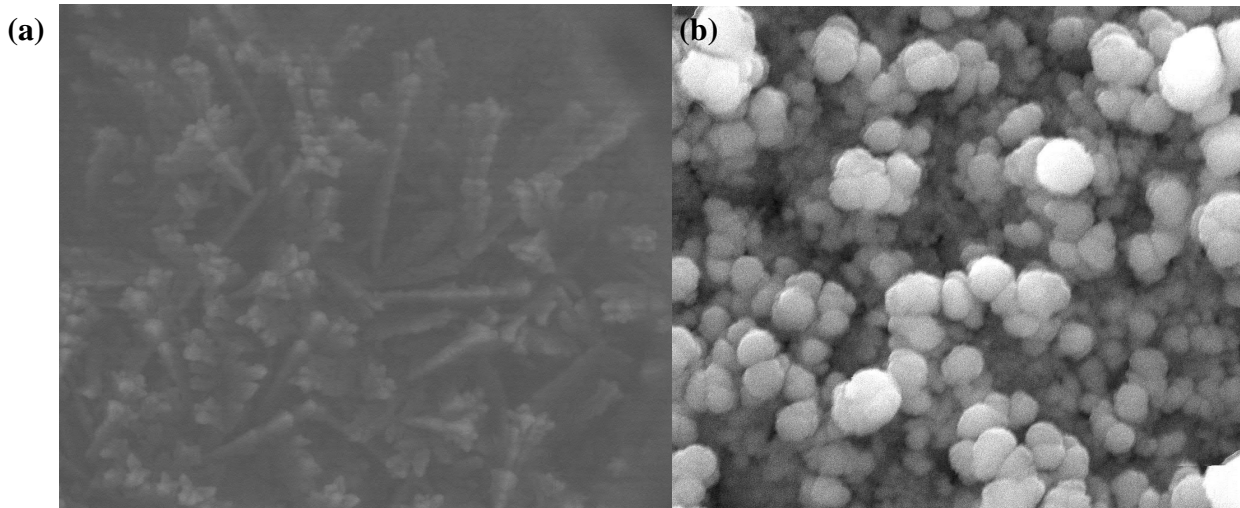
Als Vergleich zu den Experimenten in Strömungsreaktoren mit gefrorenem „Wasser-Eis“ als Sorbens [zum Beispiel Kerbrat et al. 2010] wurden nachfolgend ebenfalls Untersuchungen mit dieser Eisherstellungsmethode durchgeführt. Die Probenpräparation erfolgte in diesem Fall durch das Benetzen des Halters mit flüssigem, destilliertem und entionisiertem Wasser vor dem Einbau in das Elektronenmikroskop und vor der Kühlung. Ziel dabei ist es, Unterschiede und Gemeinsamkeiten dieser unterschiedlichen Erzeugungsmethoden aufzuzeigen.

Das Tempern des Eises, also das Verhalten bei einer kontinuierlichen Temperaturerhöhung, wurde ebenfalls untersucht. Ab welcher Temperatur kommt es zu einer Phasenumwandlung? Kann eine flüssige Schicht an der Eisoberfläche (QLL – engl.: quasi liquid layer) [Jellinek 1967; Abbatt 2003; Bartels-Rausch et al. 2014] beobachtet werden?

### **Amorphe Eismodifikation**

Amorphes Eis konnte mit beiden Erzeugungsarten – sowohl aus der flüssigen als auch aus der gasförmigen Phase – bei Temperaturen zwischen 90 K und etwa 150 K beobachtet werden. Das deckt sich sehr gut mit den in der Literatur [Keyser und Leu 1993; Kuhs et al. 2004] gefundenen Darstellungen. In Abbildung 75a ist amorphes Eis bei etwa 120 K und einem

Wasserdampf-Partialdruck von 2 mbar dargestellt. Eine ähnliche Aufnahme bei gleicher Temperatur im Hochvakuum liefert etwas genauere Details des amorphen Eises in Abbildung 75b.



**Abbildung 75a/b: 75a**, Links: Aufnahme amorphen Eises bei einer Temperatur von 120 K und einem Druck von etwa 2 mbar. Diese Aufnahme wurde im ESEM-Modus des Rasterelektronenmikroskops gemacht und unterscheidet sich daher in Schärfe und Detailgenauigkeit von der Abbildung aus dem Hochvakuum auf der rechten Seite **75b**.

### Kubische Eismodifikation

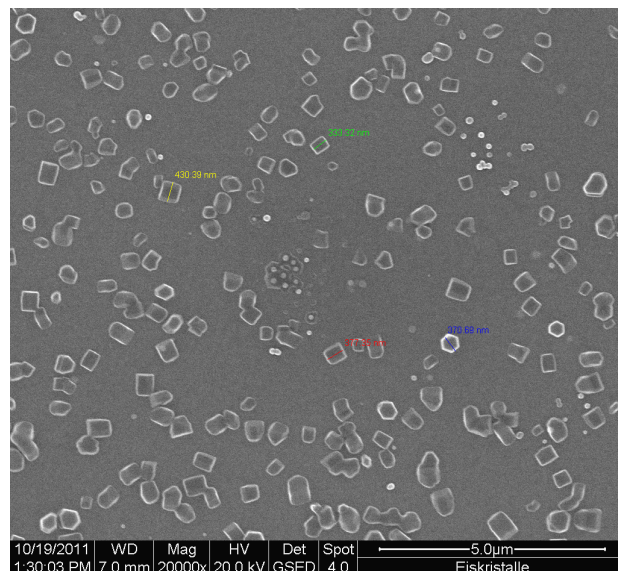
Es gibt mehrere Literaturstellen, die über das Vorkommen von kubischen Eiskristallen berichten. Als Pionier auf diesem Gebiet gilt H. König [König 1944], der bereits vor 70 Jahren kubisches Eis bei der Kondensation von Wasserdampf an einem gekühlten Probenhalter in einem Rasterelektronenmikroskop entdeckte. Neben der Gewinnung aus der Gasphase, kann kubisches Eis  $I_c$  in Laboren auch durch Tempern von amorphen Phasen [McMillan und Los 1965; Baker et al. 1997], Tempern von Hochdruckeisphasen [Kuhs et al. 1987] und aus wässrigen Lösungen [Barendrecht 1896; Palacios et al. 2010] erzeugt werden. In der Erdatmosphäre war E. Whalley [Whalley 1983] zuerst die Beobachtung von kubischem Eis gelungen. Er konnte durch Berechnungen der Lichtbrechung belegen, dass durch kubische Kristalle hervorgerufene Halos (ein um die Sonne sichtbarer Ring, der durch vorhandene, ausreichend große Eiskristalle in der Atmosphäre erzeugt wird) nicht den typischen, hexagonalen Winkel von  $22^\circ$  aufweisen. Whalleys These wurde dann später von mehreren Autoren – auch durch die Hilfe von Computersimulationen – bestätigt [Riikonen et al. 2000; Murphy 2003]. Kubische Kristalle entstehen zudem in der Erdatmosphäre überwiegend an Aerosolpartikeln [Kuhs et al. 2012], so genannten Kondensationskeimen. In der Literatur wird



aktuell noch kontrovers diskutiert, ob diese Kondensation homogen [Koop 2004] oder heterogen [Kärcher und Lohmann 2003] ist.

Hohe Wasserdampf-Übersättigungen in der Atmosphäre – zum Beispiel in Zirruswolken oder Kondensationsstreifen von Flugzeugen – führen wahrscheinlich dazu, dass sich metastabiles kubisches Eis bildet. Diese Eismodifikation besitzt zudem einen höheren Dampfdruck und kann sich daher kinetisch bevorzugt ausbilden [Murphy et al. 2005].

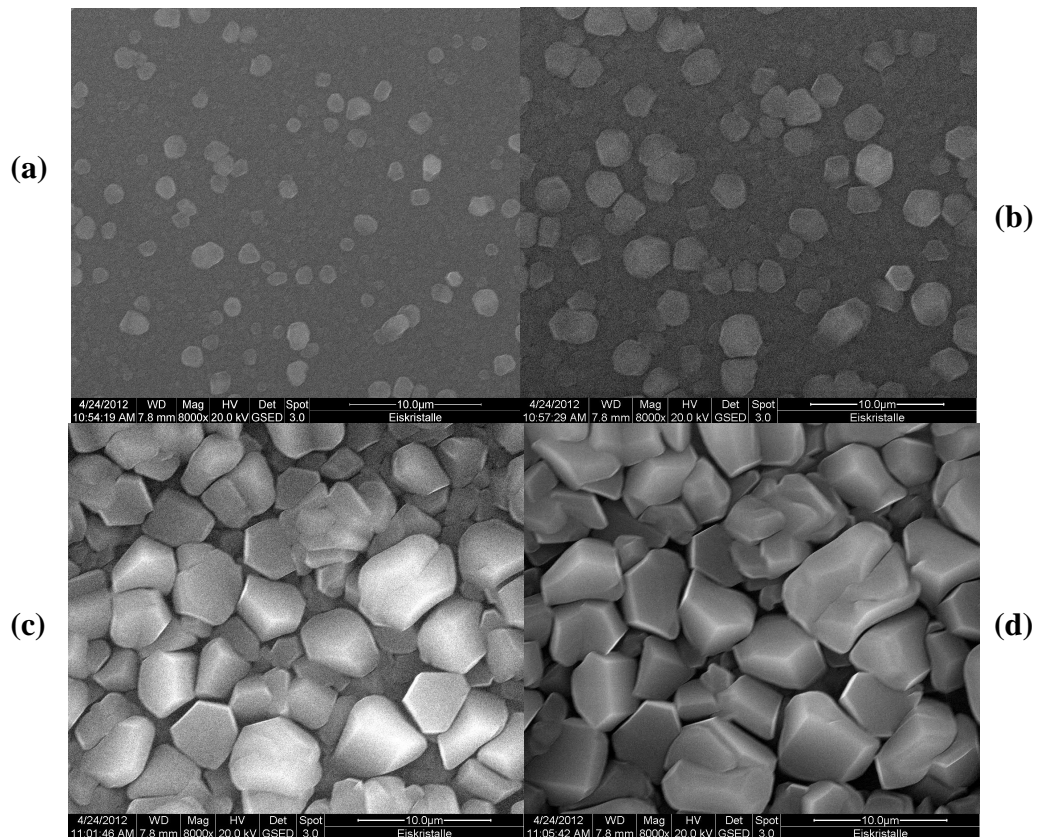
Kubische und hexagonale Kristallformmischungen wurden in den vorliegenden Untersuchungen zwischen 170 und etwa 210 K nachgewiesen, während ab 210 K ausschließlich hexagonale Eiskristallformen vorliegen. Bei der initialen Bildung von Kristallen aus dem Dampf scheint überwiegend die kubische Modifikation gebildet zu werden. In Abbildung 76 sind neben dem Maßstab auch noch einzelne Kristalldurchmesser angegeben. Diese befinden sich bei einer Größe von 300 – 500 nm. Da bei der Auswertung dieser rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme lediglich die Morphologie der Oberfläche beurteilt werden kann, ist Vorsicht geboten, diese Kristalle eindeutig als kubische Eiskristalle zu bezeichnen. Da jedoch vereinzelt andere Kristallformen – zum Beispiel der blau markierte hexagonale Eiskristall auf der rechten Seite des Bildes – auf dieser Aufnahme zu erkennen sind, kann man davon ausgehen, dass die hier beobachtete äußere Geometrie tatsächlich der inneren Struktur entspricht. Der endgültige Beweis muss allerdings über eine strukturanalytische Methode erfolgen (z. B. durch Röntgenstrukturanalyse - Abschnitt 4.6.2).



**Abbildung 76:** Initiale Bildung von kubischen Kristallen aus Wasserdampf bei einer Temperatur von 180 K und einem Druck von 2 mbar.

### Kristallwachstum (überwiegend hexagonale Eismodifikation)

Das Kristallwachstum bei einer stetigen Übersättigung und einer Temperatur von etwa 190 K ist in den Abbildungen 77 a)-d) gezeigt.

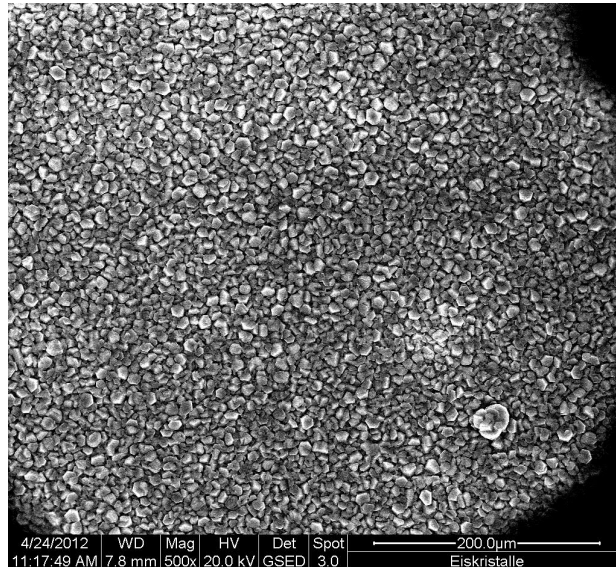


**Abbildung 77:** Wachstum einer Eisoberfläche aus Wasserdampf erzeugt bei einer Temperatur von  $185\text{ K} \pm 5\text{ K}$  und einem konstanten Dampfdruck von 2,5 mbar. **a)** nach 3 Minuten; **b)** nach 6 Minuten; **c)** nach 10 Minuten und **d)** nach 15 Minuten.

Hier sieht man zunächst eine Mischung aus sehr kleinen kubischen und hexagonalen Kristalloberflächen, die nach und nach wachsen und immer mehr die thermodynamisch stabilere hexagonale Modifikation einzunehmen scheinen. Die Probenposition und der Maßstab dieser Aufnahmen wurden zwecks besserer Vergleichbarkeit der Bilder nicht verändert. Eine Vergrößerung der Kristalldurchmesser mit fortschreitender Zeit ist deutlich erkennbar.

Wenn man die Maßstabsskala um das Zwanzigfache erhöht, wird der komplette Probenträger und mit ihm eine einheitliche Oberfläche bei der Methode der Deposition von Wasserdampf sichtbar. Die komplette Morphologie der Probe ist in Abbildung 78 in einem anderen Maßstab dargestellt. Zu sehen ist eine raue Oberfläche mit relativ großen Poren. Der Porendurchmesser

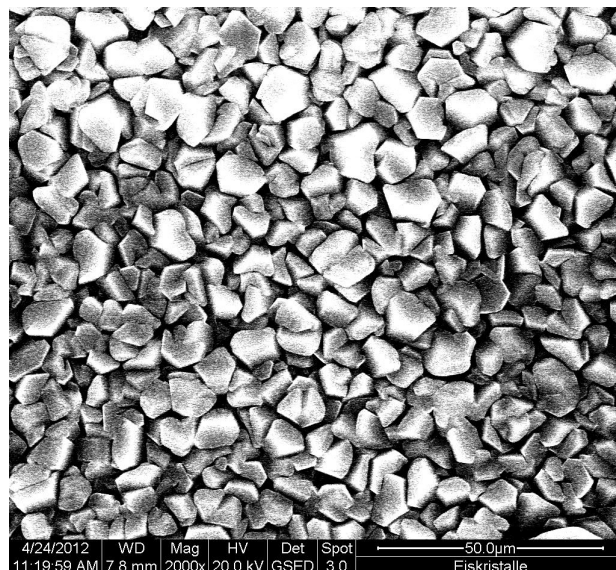
liegt zwischen einigen hundert Nanometern bis hin zu Poren, die einige Mikrometer groß sind. Das Vorkommen von kleineren Poren ist jedoch wesentlich größer.



**Abbildung 78:** Großer Ausschnitt der Eisoberfläche bei einer Temperatur von 183 K. Der Wasserdampfdruck beträgt 2,5 mbar.

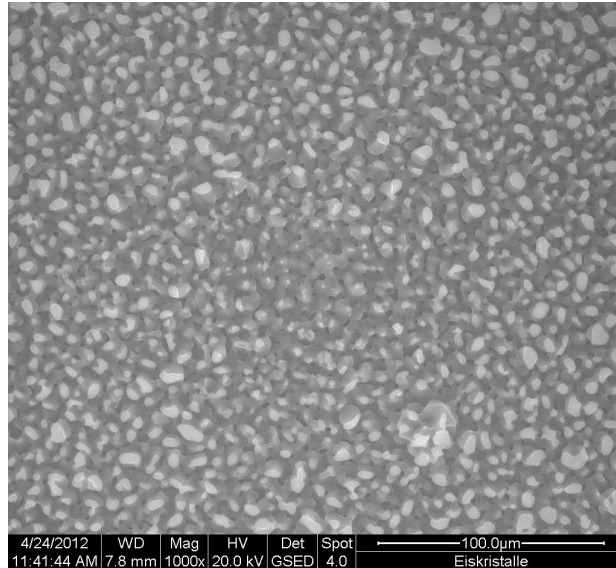
### Tempern der Eisoberfläche

Das Tempern dieses Substrats führt bis etwa 210 K zu keiner großen Veränderung, wie in Abbildung 79 zu erkennen.



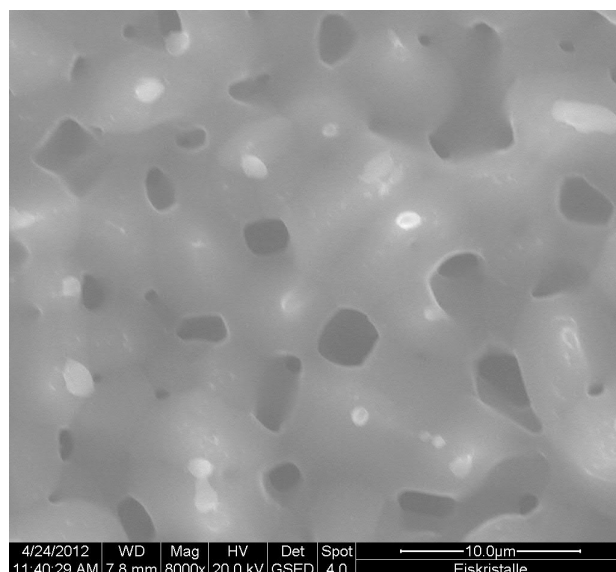
**Abbildung 79:** Dieselbe Eisoberfläche wie in Abb. 78 nach Temperaturerhöhung auf 210 K. Der Wasserdampfdruck beträgt 2,5 mbar.

Allerdings kommt es danach – nach den experimentellen Beobachtungen hat auch der energiereiche Elektronenstrahl einen geringen Einfluss auf die Phasentransformation – zu einer schnellen Sublimation oder zu einem schnellen Schmelzprozess der Eisoberfläche bzw. zu einer Verdampfung der entstandenen flüssigen Phase.



**Abbildung 80:** Dieselbe Eisoberfläche wie in Abb. 78 und 79 nach Temperaturerhöhung auf etwa 225 K. Der Wasserdampfdruck der Umgebung beträgt 2,5 mbar.

Schon bei 225 K stellte sich, wie in Abbildung 80 und 81 zu sehen ist, bei dieser Untersuchung die Bildung einer QLL – also einer quasi-flüssigen Schicht – auf der Oberfläche ein.

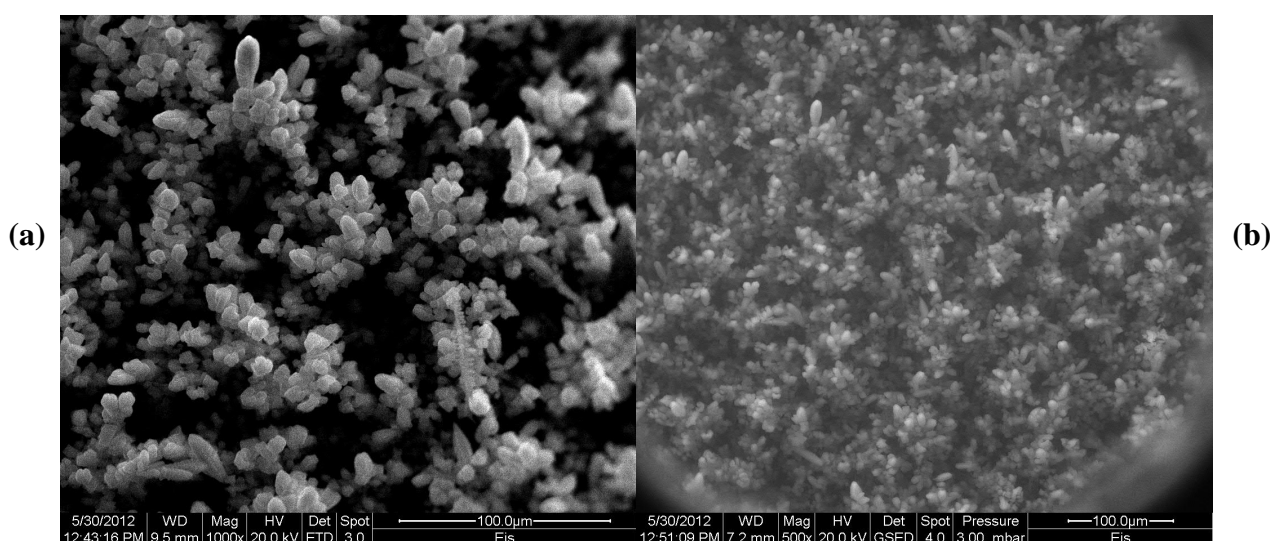


**Abbildung 81:** Vergrößerter Ausschnitt der Oberfläche aus Abb. 80 bei einer Temperatur von etwa 225 K. Der Wasserdampfdruck beträgt 2,5 mbar.

Der kleinere Maßstab in Abbildung 83 verdeutlicht den flüssigartigen Charakter des Substrats. Klar erkennbar sind die kleinen Löcher im „Eis“ und eine flachere Oberflächenbeschaffenheit, die auf einen Schmelzvorgang hindeutet.

### Eisoberfläche aus einer Flüssigkeit

In diesem Fall gelang die Probenherstellung, wie bereits zuvor beschrieben, durch Benetzen des temperierbaren Probehalters mit hochreinem, entsalztem Wasser (Millipore) vor den Versuchen.

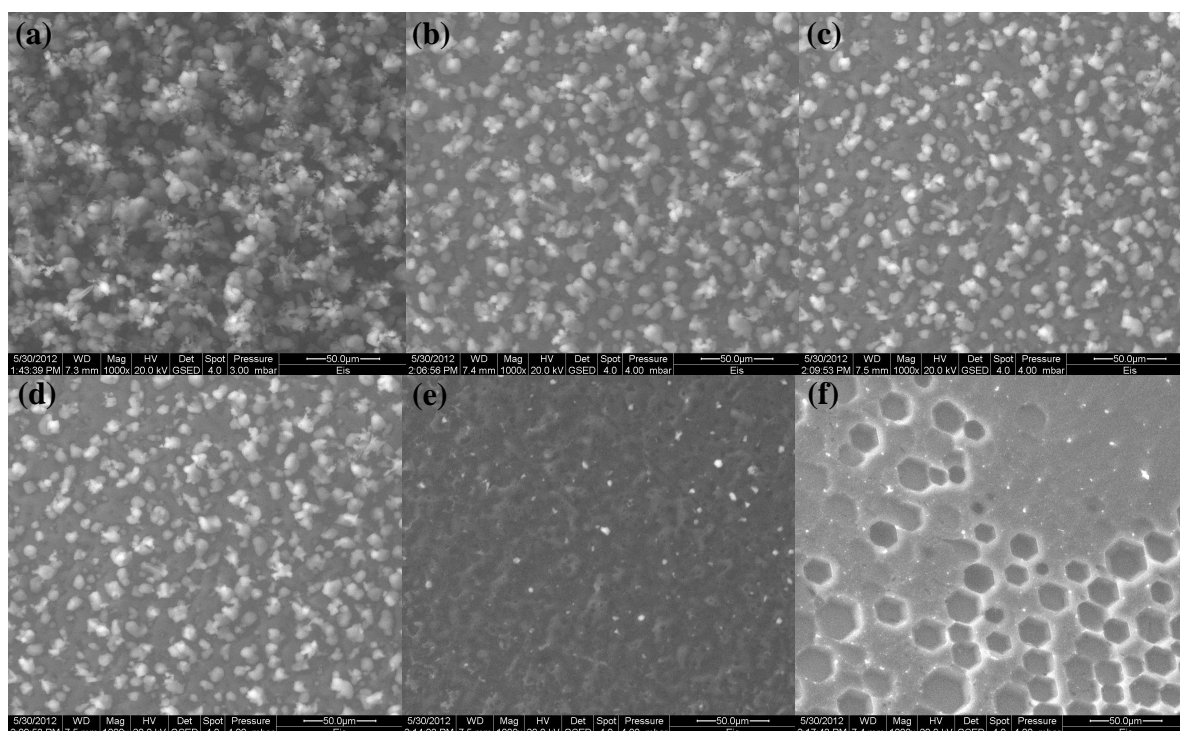


**Abbildung 82:** a) Aufnahme von erstarrtem Millipore-Wasser bei 175 K. b) Aufnahme eines größeren Bereichs der Oberfläche.

Die Oberflächenbeschaffenheit ist ebenfalls relativ rau und ähnelt eher der Aufnahme des amorphen Eises aus Abbildung 75b). Dendritische Kristallite ragen weit aus der Oberfläche heraus und bieten somit ebenfalls ideale Adsorptionsmöglichkeiten für Spurengase. Die dadurch entstandenen Poren sind zunächst wesentlich größer und tiefer als bei der Herstellung von Eisoberflächen aus Wasserdampf. Die durchschnittliche Porengröße liegt bei der Erzeugung aus der Flüssigkeit bei 15 μm.

Das Tempern der Eisfläche aus Abbildung 82 ist in Abbildung 83 a)-f) gezeigt. Bei Temperaturen um 200 K ist die Oberflächenstruktur relativ stabil. Durch die hohe Dynamik der Eisoberfläche, die durch den – im Vergleich zu anderen Substanzen – hohen Dampfdruck von Wasser bei diesen Temperaturen erklärbar ist, findet eine stetige Umordnung der Morphologie statt. Wird die Temperatur dann langsam erhöht, wird diese Umordnung

beschleunigt und die vormalig raue Oberfläche wird ab etwa 220 K komplett plan. Ab etwa 230 K setzt auch bei dieser Herstellungsmethode definitiv ein Verlust des Eisvolumens durch Sublimation statt. In Abbildung 83 f) ist zu erkennen, dass diese Sublimation zunächst hexagonale Leerstellen produziert und von Schicht zu Schicht fortschreitet. Diese Abtragung von Schichten war erst bei etwa 260 K beendet und damit wesentlich später abgeschlossen als bei der Herstellung des Eises aus der Gasphase. Das deutet auf eine wesentlich höhere Menge an „Wasser-Eis“, im Vergleich zu der Deposition von Wasserdampf, auf dem Probeträger hin.



**Abbildung 85:** Tempern der Eisoberfläche. Temperaturerhöhung von links oben **a)** nach rechts unten **f)**. **a)** T=190 K, **b)** T= 205 K, **c)** T= 210 K, **d)** T= 215 K, **e)** T= 223 K und **f)** T= 232 K. Der Wasserdampfdruck beträgt bei diesen Messungen etwa 3,5 mbar.

### Vergleich der unterschiedlichen Erzeugungsmethoden

In diesem Kapitel wurden zwei verschiedene Herstellungsmethoden untersucht. Zunächst wurde eine Eisschicht gemäß der Erzeugung im Strömungsreaktor präpariert. Hierzu wurde direkt in das Elektronenmikroskop Wasserdampf eingeleitet, das an dem temperierbaren Probenhalter bei bestimmten Temperaturen abgeschieden wurde. Der Großteil der Untersuchungen wurde mit diesem Versuchsablauf durchgeführt. Zwischen etwa 100 K und 150 K konnten amorphe Eisstrukturen beobachtet werden. Ab etwa 170 K wandelt sich das Eis in – mit dieser Methode nicht genau definierbare kristalline Modifikation – um.

Bei einer Eisherstellung mit Wasserdampf bei etwa 180 K sowie hoher Übersättigung wurden initial sowohl kleine kubische Kristalle als auch hexagonale Kristalle beobachtet. Je tiefer die

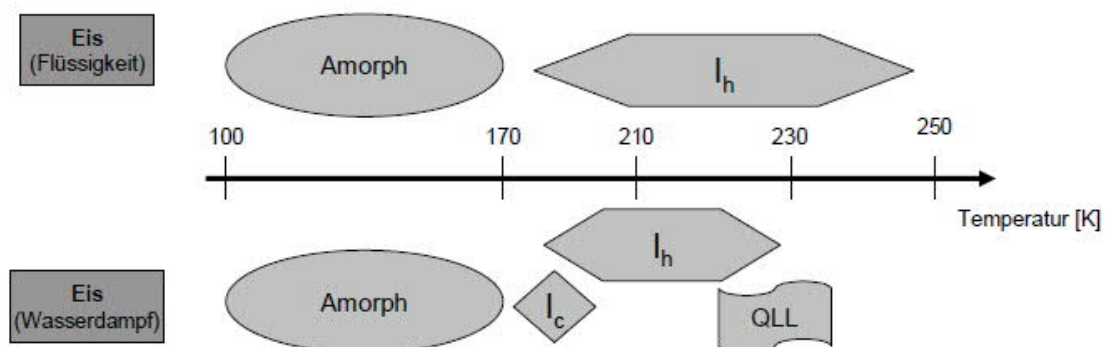


Temperatur war, desto höher war der Anteil dieser kubisch aussehenden Kristalle. Bei dem Wachstum der Kristalle bildet sich immer mehr ein hexagonales Erscheinungsbild dieser Kristalle bzw. Kristallite aus.

Bei kontinuierlicher Temperaturerhöhung „schrumpften“ die Kristalle zunächst, um bei Temperaturen ab etwa 230 K dann eine glatte, flüssigkeitsähnliche Oberflächenstruktur auszubilden. Diese Schicht entspricht der in der Literatur beschriebene QLL (quasi-liquid layer) [Girardet und Toubin 2001; Abbatt 2003].

Die zweite untersuchte Herstellungsmethode ist das Erstarren der Flüssigkeit auf dem Probenhalter vor der Evakuierung des ESEM-Geräts. Diese Methode der Eiserzeugung wird von einem großen Teil der Arbeitskreise [Sokolov und Abbatt 2002; von Hessberg et al. 2008] für Adsorptionsuntersuchungen in Strömungsreaktoren benutzt. Das Eis aus der Flüssigkeit bildet zunächst – wie bei der Deposition von Wasserdampf – einen von amorphen Strukturen dominierten Bereich. Ab etwa 170 K bilden sich Kristalle aus, die hexagonale Umrisse besitzen. Bei einer Erhöhung der Temperatur über 210/220 K findet jedoch eine rasche Umstrukturierung dieser Oberfläche statt, sodass eine sehr glatte, planare Fläche mikroskopisch visualisiert wird. Weiteres Tempern führt zu einer Sublimation von Schicht zu Schicht. Während es bei der Herstellung des Eises aus Dampf regelmäßig zu der Ausbildung einer QLL kommt, so konnte diese flüssigkeitsähnliche Schicht bei der zweiten Methode nicht beobachtet werden.

Abbildung 84 verdeutlicht die grobe Klassifikation der Eismodifikationen nach der Analyse der elektronenmikroskopischen Aufnahmen.



**Abbildung 84:** Einteilung der Eismodifikationen nach den Untersuchungen am ESEM.

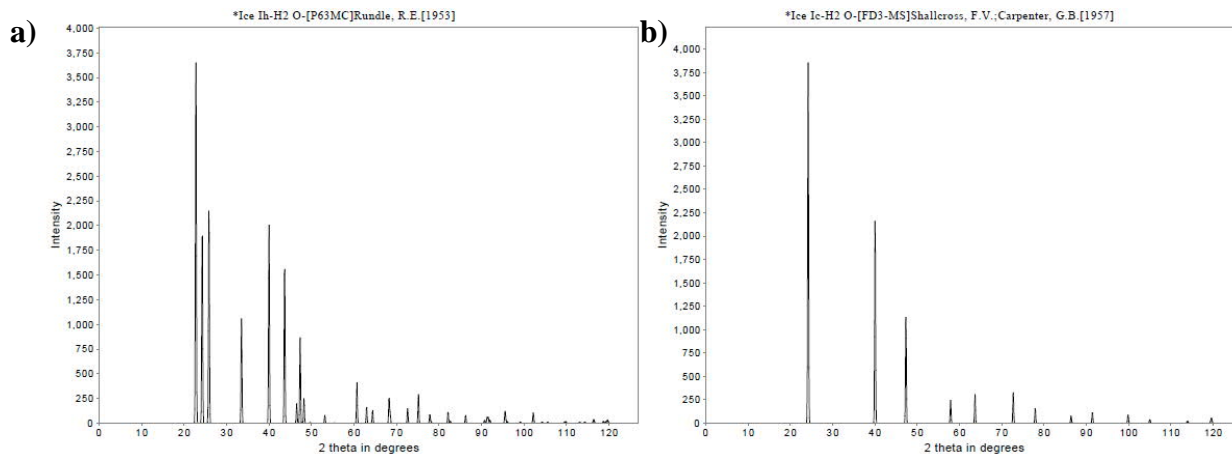
Beide Methoden führen zu rauen Oberflächen mit Poren im Größenbereich zwischen einigen hundert Nanometern bis hin zu etwa 15  $\mu\text{m}$ , wobei die zweite Methode eine grobporigere

Morphologie bei Temperaturen unter 200 K besitzt. Eine Aussage über die Stabilität beider Eisflächen ist trotzdem schwer zu treffen, da wir zumindest bei der in situ Herstellung mit Wasserdampf keine Informationen über die Gesamtdicke des Eises besitzen.

### 4.6.2 Röntgendiffraktion

Die im Folgenden dargestellten Ergebnisse beziehen sich jeweils auf Proben, die nach der Methode aus Abschnitt 3.3 vorbereitet und in dem Strahlengang des Diffraktometers eingebaut wurden. Die Ergebnisse der Tieftemperaturmessungen der Emulsionen wurden typischerweise in dem für Eisproben signifikanten 2 Theta-Bereich zwischen  $20^\circ$  und  $50^\circ$  aufgenommen. Bislang wurden insgesamt drei Arten von Proben untersucht: Neben Reinstwasserproben wurden ebenfalls Diffraktogramme von Wasser-in-Öl-Emulsionen mit 40wt% an Essigsäure und Zitronensäure bestimmt.

Zunächst sind in Abbildung 85 die beiden Referenzdiffraktogramme von  $I_h$  (85 a) und  $I_h$  (85 b) aus verschiedenen Datenbanken gezeigt.



**Abbildung 87:** Diffraktogramme der Reinsubstanzen. **87a)** hexagonales Eis [Rundle 1955] und **87b)** kubisches Eis [Shallcross und Carpenter 2004].

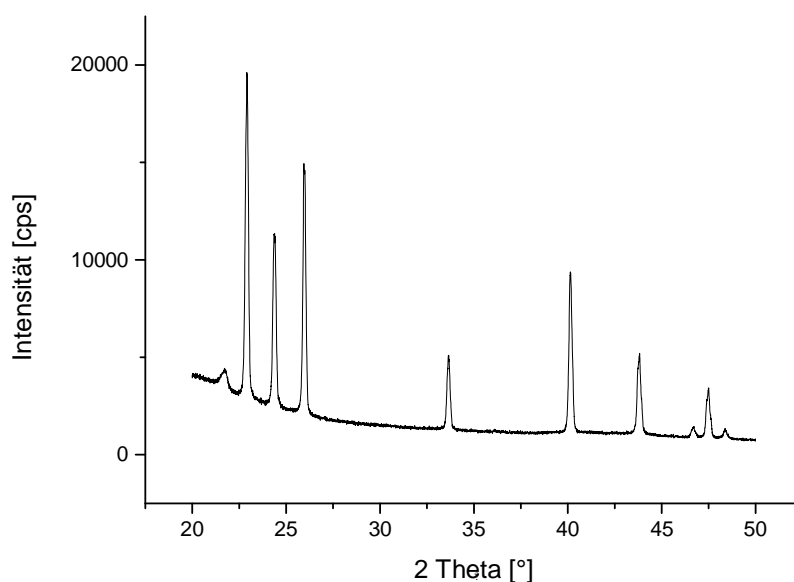
Hieran ist deutlich zu erkennen, dass das Diffraktogramm von hexagonalem Eis wesentlich mehr Reflexe besitzt. Identisch sind die markanten Beugungen bei  $2\theta = 24^\circ, 40^\circ$  und  $47^\circ$ . Das hexagonale Diffraktogramm besitzt jedoch auch spezielle Reflexe, die nicht bei der kubischen Modifikation beobachtet werden. Hierzu zählen die Reflexe bei  $2\theta = 33^\circ$  und  $44^\circ$  sowie die Beugungen vor und nach den markanten Peaks bei  $2\theta = 23^\circ, 25^\circ, 46^\circ$  und



48°. Auf Grund dieser Unterschiede ist es ausreichend, die Röntgendiffraktion zwischen  $2\theta = 20^\circ$  und  $50^\circ$  durchzuführen, um zwischen beiden Modifikationen zu unterscheiden.

### Reinstwasser-in-Öl-Emulsionen

Die Reinstwasser-Emulsionen gefrieren bei einer Temperatur von etwa 220 K komplett in der hexagonalen Modifikation. Die Kristallitgröße konnte dabei zu etwa 90 nm bei einer Dichte von  $0,92\text{ g cm}^{-3}$  bestimmt werden. Die Gitterparameter liegen bei  $a = 4,5\text{ Å}$  und  $c = 7,3\text{ Å}$  bei einem Elementarzellenvolumen von etwa  $130\text{ Å}^3$ . Abbildung 86 zeigt die typischen Reflexe eines Diffraktogramms der hexagonalen Modifikation (vgl. mit Abbildung 83b).



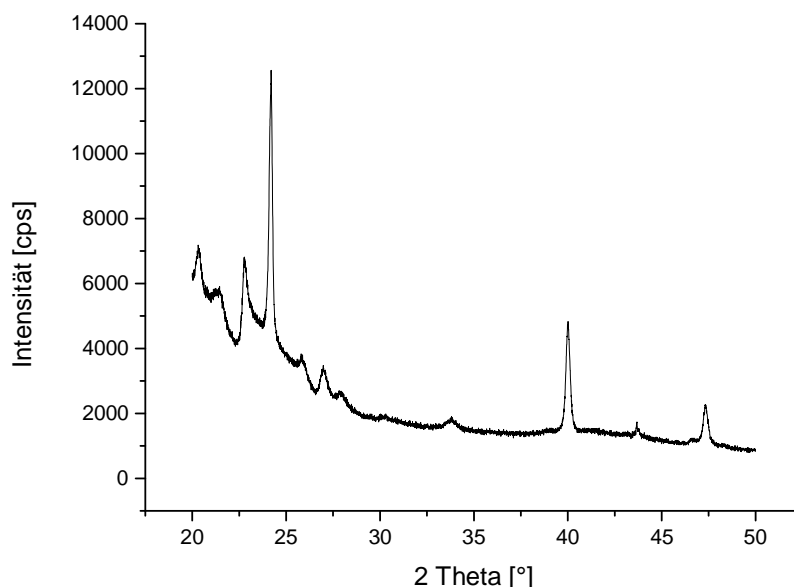
**Abbildung 86:** Röntgendiffraktogramm einer Reinstwasser-in-Öl-Emulsion bei einer Temperatur von 220 K.

Bei einer Verschiebung zu geringeren Messtemperaturen lässt sich jedoch ein gewisser Anteil der kubischen Modifikation entdecken – bei 190 K bewegt sich dieser um 2 %. Neueste Messungen zeigen eine interessante und komplexe Temperaturabhängigkeit der Bildung von diesen geringen Anteilen an kubischem Eis bei der Röntgenstrukturanalyse.

### Essigsäurelösung-in-Öl-Emulsionen

Da im Rahmen dieser Arbeit bereits die Wechselwirkung von Eisoberflächen mit Essigsäure untersucht wurde und gerade organische Säuren besonders hygroskopisch sind, ist es natürlich interessant zu beobachten, ob bereits gelöste Essigsäure einen Einfluss auf die Bildung von unterschiedlichen Eismodifikationen besitzt.

Nach den Untersuchungsergebnissen kann festgehalten werden, dass Verunreinigungen mit organischen Säuren zu einer Veränderung der Kristallstruktur des Eises führen können. Gerade bei Temperaturen unter 200 K – also im Bildungsbereich, der kinetisch kontrolliert wird – ist ein hoher Anteil an kubischem Eis zu beobachten.



**Abbildung 89:** Röntgendiffraktogramm von Essigsäure (40 wt%) bei einer Temperatur von 200 K.

Nach einer Rietveld-Analyse lässt sich sagen, dass die in Abbildung 89 dargestellte Probe einen kubischen Anteil von etwa 65% besitzt. Hierbei liegen die Kristallitdurchmesser der hexagonalen Phase bei etwa 50 nm und sind damit um die Hälfte kleiner als bei den Reinstwasserproben, während die Gitterparameter und die Dichte mit dieser Probe übereinstimmen.

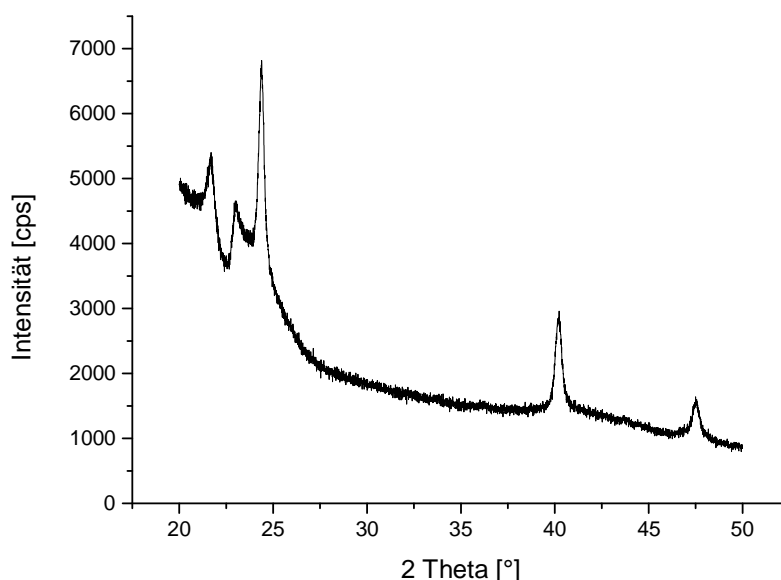
Die kubische Modifikation besitzt ein größeres Einheitszellenvolumen von etwa  $259 \text{ \AA}^3$  ( $a \approx 6,4 \text{ \AA}$ ) und ist damit um einen Faktor zwei größer als das Volumen der hexagonalen Einheitszelle. Die Dichte der kubischen Modifikation ist auf Grund der größeren Atomabstände innerhalb der Einheitszelle etwas geringer als bei hexagonalem Eis und liegt

bei  $0,82 \text{ g cm}^{-3}$ . Die Kristallitgröße von  $I_c$  liegt bei dieser Probe um 80 nm und ist daher circa 30 nm größer im Vergleich zu  $I_h$ .

### Zitronensäurelösung-in-Öl-Emulsionen

Da hochviskose, wässrige Lösungen von organischen Säuren in der Literatur bereits dazu benutzt wurden, um die kubische Eisphase in kleinen Tröpfchen bei Temperaturen um 220 K zu synthetisieren, wurde im Rahmen dieser Arbeit die Zitronensäure als Additiv ausgewählt [Murray 2008].

Bei den hochkonzentrierten Zitronensäurelösungen (40 wt%) konnte die kubische Modifikation bis zu einer Temperatur von etwa 240 K als die dominante beobachtet werden. Bei Temperaturen um 200 K konnten Diffraktogramme generiert werden, die einen kubischen Anteil um 98 % aufweisen. Abbildung 90 zeigt eine Aufnahme der Reflexe einer Zitronensäureemulsion bei 190 Kelvin. Im Vergleich zu Abbildung 91, die ausschließlich  $I_h$  zeigt, sind die markanten hexagonalen Peaks bei  $2\theta = 33^\circ$  und  $2\theta = 44^\circ$  hier nicht vorhanden.

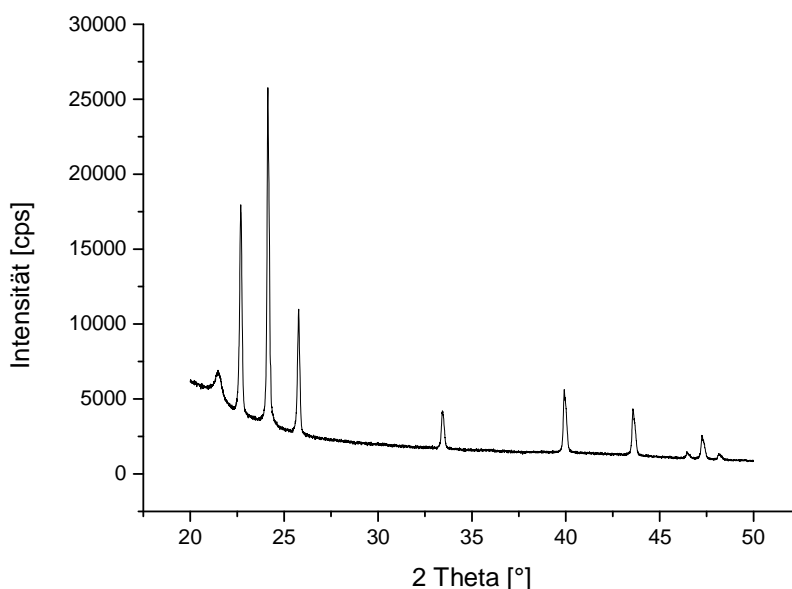


**Abbildung 90:** Röntgendiffraktogramm von Zitronensäure (40 wt%) bei einer Temperatur von 200 K.

Die Kristallitgröße der kubischen Kristalle ist nun allerdings noch kleiner als bei den Diffraktogrammen der Essigsäure – Wasser – Gemische und besitzt hierbei einen

durchschnittlichen Durchmesser zwischen 20 bis maximal 30 Nanometern. Die Dichte und die Gitterparameter der Einheitszelle stimmen jedoch gut mit den obigen Parametern überein. Falls bei vergleichbaren Messungen eine hexagonale Phase mit Anteilen oberhalb von 5% zufrieden stellend beschrieben werden konnte, so besaß diese Modifikation mit circa 160 Nanometern deutlich größere Kristallitdurchmesser als bei den Reinstwasserproben und den Untersuchungen mit Essigsäuregemischen.

Bei einer Erwärmung des Eises ursprünglich kubischer Modifikation auf etwa 260 K wandelt sich diese irreversibel in die hexagonale Phase um (siehe Abbildung 91). Eine Temperaturverringerung auf 170 K führte nicht mehr zu einer Umwandlung zu den kubischen Kristallen.



**Abbildung 91:** Röntgendiffraktogramm der Probe aus Abbildung 90 bei einer Temperatur von 260 K.

Bei einer Temperaturreduktion lässt sich an den Diffraktogrammen eine Verringerung des Volumens der Einheitszellen beobachten. Die Auswirkung der thermischen Ausdehnung ist zudem an der Beeinflussung auf die Dichte zu erkennen. Zwischen -10°C und -100°C wird das Volumen der analysierten Proben jeweils um etwa 1 % kontrahiert.

## 5. Zusammenfassung

In der vorliegenden Dissertation wurde eine Laborstudie über die Adsorption von ausgewählten einfachen sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffverbindungen (OVOCs) einschließlich Ethanol, Acetaldehyd, Ameisensäure und Essigsäure auf Eisoberflächen bei Temperaturen zwischen 190 K und 220 K in einem beschichteten Strömungsreaktor (CWFT) mit QMS-Nachweis durchgeführt. Die bei einer bestimmten Temperatur und Konzentration adsorbierten Mengen wurden durch Integration der Adsorptionspeaks gewonnen und daraus Adsorptionsisothermen bestimmt. Durch die Auswertung dieser Isothermen im linearen Bereich geringerer Konzentrationen gelang die Herleitung von Verteilungskoeffizienten  $K_{\text{LinC}} \{\text{cm}\}$  bzw. von Langmuir-Konstanten  $K_L \{\text{cm}^3\}$ . Mittels van't Hoff-Analyse der Temperaturabhängigkeit der Langmuir-Konstanten wurden die Adsorptionseenthalpien  $\Delta H_{\text{ads}}$  der unterschiedlichen atmosphärischen Spurenstoffe auf Eisoberflächen ermittelt.

Aufgrund ihrer hohen Polarität neigen kurzkettige Karbonsäuren zu einer Assoziation in der Gasphase unter Bildung von Dimeren. Im Vergleich zur Ameisensäure besitzt die Essigsäure hierbei – thermodynamisch betrachtet – bei derselben Temperatur und Konzentration generell einen höheren Dimeranteil. Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte deshalb auch eine ausführliche Beschreibung der Monomer- / Dimergleichgewichte dieser Säuren. Die Kinetik der Einstellung dieser Gleichgewichte in dem Strömungsreaktor wird durch die Berechnung der Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante  $k_{\text{diss}} \{\text{s}^{-1}\}$  mit Hilfe der Theorie des Übergangszustandes (TST) hergeleitet. Die entsprechende Geschwindigkeitskonstante der Rekombination  $k_{\text{re}} \{\text{Pa}^{-1} \text{s}^{-1}\}$  wird erhalten aus  $k_{\text{diss}}$  und den in der Literatur verfügbaren Gleichgewichtskonstanten  $K_{\text{eq}} \{\text{Pa}\}$ .

Des Weiteren wurden in der Auswertung mithilfe eines numerischen „Kinetischen Modells“ [Terziyski et al. 2014] die individuellen Geschwindigkeitskonstanten von Ad- und Desorption ( $k_{\text{ads}} \{\text{cm}^3 \text{s}^{-1}\}$  und  $k_{\text{des}} \{\text{s}^{-1}\}$ ) für die verschiedenen OVOCs bestimmt. Diese beiden Konstanten ermöglichen auch eine unabhängige Berechnung der temperaturabhängigen Langmuir-Konstanten  $K_L$  und damit einen Vergleich mit den aus der thermodynamischen Auswertung generierten Langmuir-Koeffizienten. Darüber hinaus können die Aktivierungsenergien der Desorption  $E_{\text{A,des}} \{\text{kJ mol}^{-1}\}$  durch eine Arrhenius-Auftragung ermittelt werden. Sie zeigen innerhalb ihres Fehlers ebenfalls eine gute Übereinstimmung mit der im thermodynamischen Teil bestimmten Adsorptionseenthalpien, was darauf hindeutet, dass keine zusätzliche Aktivierungsbarriere für die Desorption existiert. In beiden Ansätzen konnte gezeigt werden, dass die Adsorptionseenthalpien  $\Delta H_{\text{ads}} \{\text{kJ mol}^{-1}\}$  bei den kurzkettigen

Karbonsäuren (Ameisensäure und Essigsäure) im Vergleich zu Alkoholen (Ethanol) oder Aldehyden (Acetaldehyd) höhere Zahlenwerte besitzen. Die Ergebnisse der modellbasierten Auswertung für die Adsorptionseenthalpien und –entropien der hier untersuchten OVOCs sind konsistent mit den Ergebnissen der thermodynamischen Auswertung (siehe Tabelle Z-1)

Das „Kinetische Modell“ wurde auch angewendet, um zusätzliche Information über den Phasenübergang in die kondensierte Phase zu erhalten, der durch die Geschwindigkeitskonstanten für die Solvation bzw. Segregation ( $k_{\text{sol}} \{s^{-1}\}$  und  $k_{\text{seg}} \{cm^3 s^{-1}\}$ ) gegeben sind. Die weiteren Parameter, die die Phasengrenzpenetration bzw. die Aufnahmekapazität im Bulk bestimmen, wie die Dicke des Eisfilms ( $d \{cm\}$ ) oder der Diffusionskoeffizient im Eis ( $D \{cm^2 s^{-1}\}$ ), können variiert werden, um die numerischen Ergebnisse an die experimentellen anzupassen.

**Tabelle Z-1:** Ergebnisse der Adsorptionseenthalpien verschiedener OVOCs aus thermodynamischer Methode (TD) und kinetischer Modellierung (KM) innerhalb dieser Arbeit

Substanz	Adsorptionseenthalpie $\Delta H_{\text{ads}} [kJ mol^{-1}]$		Adsorptionseentropie $\Delta S_{\text{ads}} [J K^{-1} mol^{-1}]$
	TD	KM	
Ethanol	-37,3 ( $\pm 5,1$ )	-34,9 ( $\pm 5,9$ )	-9,1 ( $\pm 24,6$ )
Acetaldehyd	-18,2 ( $\pm 4,0$ )	-	-51,2 ( $\pm 12,1$ )
Ameisensäure	-44,0 ( $\pm 4,0$ )	-42,0 ( $\pm 6,1$ )	-30,3 ( $\pm 14,9$ )
Essigsäure	-43,2 ( $\pm 4,1$ )	-49,1 ( $\pm 6,8$ )	-27,1 ( $\pm 9,7$ )

Neben der Temperatur hat die Adsorptionseenthalpie den größten Einfluss auf die beobachteten Adsorptions-/ Desorptionsprofile. Darüber hinaus beeinflussen aber auch andere kinetische Parameter wie die Adsorptions- und Desorptionsrate ( $k_{\text{ads}}$  und  $k_{\text{des}}$ ) sowie die Kinetik der Solvation bzw. Segregation ( $k_{\text{sol}}$  und  $k_{\text{seg}}$ ) und die Diffusion ( $D$ ) diese Profile.

In Adsorptionsuntersuchungen muss sichergestellt sein, dass diese nicht durch den Prozess der Kondensation an den Reaktorwänden verfälscht werden. Diese Möglichkeit ist für die Essigsäure, die unter allen hier verwendeten OVOCs den geringsten Dampfdruck hat, genauer untersucht worden. Dazu wurden Dampfdruckmessungen der Essigsäure in einem gekühlten, aber nicht beschichteten Strömungsreaktor vorgenommen. Durch Vergleich mit den Antoine-Parametern von Kerbrat et al. [Kerbrat et al. 2010b] sowie mit früheren eigenen Messungen [Scheiff 2011] konnte gezeigt werden, dass für den hier verwendeten Temperatur- und Druckbereich eine Kondensation der Essigsäure auszuschließen ist. Wegen der höheren

Dampfdrucke der anderen OVOCs gilt dies sinngemäß für diese ebenso. Der mögliche Einfluss der hier bestimmten Ergebnisse auf die Chemie der Atmosphäre und die Verteilung von Spurengasen wurde für das Vorkommen von Zirruswolken in der oberen Troposphäre / unteren Stratosphäre (UTLS) abgeschätzt. Unter der Annahme einer dichten Zirrusbewölkung mit einer spezifischen Eisoberflächendichte von  $20000 \mu\text{m}^2 \text{cm}^{-3}$  konnte gezeigt werden, dass die hier untersuchten OVOCs z.T. erheblich adsorbiert vorliegen und damit der Gasphase entzogen sind. Die adsorbierte Menge kann für die stark hydrophilen Säuren bei Temperaturen um 190 K mehr als 50 % betragen. Auf der anderen Seite wird Acetaldehyd mit relativen Anteilen von etwa nur 0,1 % praktisch nicht adsorbiert. Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurde auch eine Analyse der Morphologie und Struktur des Adsorbens durch die ESEM-Elektronenmikroskopie bzw. die Röntgenanalyse (XRD) durchgeführt.

Für die Beschreibung der Morphologie des Adsorbens wurde mit der ESEM-Technik eine spezielle „Hochruck“-Variante der Rasterelektronenmikroskopie angewendet, die Messungen bis zu einigen 10 mbar Gesamtdruck erlaubt. Hierzu wurde in dem Elektronenmikroskop eine Eisoberfläche durch Deposition von Wasserdampf – analog zu dem Herstellungsverfahren in dem Strömungsreaktor – erzeugt. Bei Temperaturen unterhalb von 170 K konnte eine amorphe Eisform beobachtet werden, während zwischen 170 und etwa 200 K neben der thermodynamisch stabilen hexagonalen Eismodifikation initial auch kubisch geformte Eiskristalle zu erkennen sind. Die Bildung der kubischen Modifikation ist dabei kinetisch bevorzugt [Murphy et al. 2005]; die vorhandenen Kristalle wandeln sich durch die hohe Dynamik von Eisoberflächen temperaturabhängig in hexagonale Kristalle um [Dowell und Rinfret 1960]. Die Porengröße der Eisoberflächen liegt bei der Deposition von Wasserdampf aus der Gasphase bei etwa  $0,1 \mu\text{m}$ . Ab einer Temperatur von 220 K bildet sich durch einen Schmelz- bzw. Sublimationsvorgang eine flüssigkeitsähnliche Oberfläche aus, die der in der Literatur beschriebenen quasi liquid layer (QLL) [z.B. Bartels-Rausch et al. 2014] entspricht.

Bei ESEM-Untersuchungen in denen alternativ die Eisoberfläche durch das Auftropfen von flüssigem Wasser auf den Probenträger erzeugt wurde, ist die Porengröße mit etwa  $15 \mu\text{m}$  deutlich höher. Neben der ebenfalls beobachteten amorphen Modifikation bis 170 K konnte eine hexagonale Kristallform an der Oberfläche bis etwa 230 K beobachtet werden. Das weitere Tempern dieser Oberfläche führte zu einer fortschreitenden Glättung und schließlich zu einer Sublimation von hexagonalen Kristallen ohne die Beobachtung einer QLL.

Durch die Röntgenanalyse konnte schließlich eine Aussage über die tatsächliche Kristallstruktur als Volumeneigenschaft von Eisfilmen in einem Temperaturbereich zwischen 170 K und 270 K gemacht werden. Aufgrund des Versuchsaufbaus wurde die Eisoberfläche aber nicht durch die Deposition von Wasserdampf aus der Gasphase erzeugt, da die „leichten“ Kristalle von der N<sub>2</sub>-Kühlung unmittelbar von dem Probenteller „weggeblasen“ wurden. Das Gefrieren von Wassertropfen, vergleichbar mit einer Methode bei der Elektronenmikroskopie, eignete sich für die Pulverdiffraktion ebenfalls nicht, da die Auswertung durch Textureffekte der zu großen Kristalle unmöglich wurde. In der Literatur konnte allerdings eine Methode gefunden werden, bei der eine Wasser-in-Öl-Emulsion µm-große Tröpfchen – vergleichbar mit den Kristallgrößen in der UTLS – erzeugt [Murray 2008], die sich für den Versuchsaufbau der Pulverdiffraktion eignet.

Die thermodynamisch stabilere, hexagonale Modifikation von Eis konnte bei allen untersuchten Proben bei Temperaturen oberhalb von 230 K beobachtet werden. Für reine Wasserproben-Emulsionen wurde bei Eiserzeugungstemperaturen unterhalb von 200 K ebenfalls ein geringer Anteil an kubischem Eis – circa 2 % – gefunden. Durch eine Addition von Zitronensäure und Essigsäure zu der wässrigen Phase der Emulsion konnte der Anteil der kubischen Modifikation deutlich erhöht werden. Die Zitronensäure ist für die Herstellung von kubischen Eiskristallen das geeignetere Additiv, da bereits geringe (Mol-)Anteile eine Stabilisierung der kubischen Phase bis zu Temperaturen um 235 K gewährleisten. Durch einen Tempervorgang dieser Eiskristallproben auf etwa 240 K entstehen irreversibel ausschließlich hexagonale Eiskristallite. Eine „Rückumwandlung“ in die kubische Kristallstruktur durch eine erneute Abkühlung der Proben konnte nicht beobachtet werden, was die höhere thermodynamische Stabilität der hexagonalen Modifikation belegt.



## 6. Literatur

- Abbatt, J. P. D.. (2003). "*Interactions of atmospheric trace gases with ice surfaces: Adsorption and reaction.*" Chemical reviews **103**(12), 4783-4800.
- Allouche, A., und S. Bahr. (2006). "*Acetic acid-water interaction in solid interfaces .*" The Journal of Physical Chemistry B **110**(17), 8640-8648.
- Anderson, J. G., D. M. Wilmouth, J. B. Smith, und D. S. Sayres. (2012). "*UV dosage levels in summer: increased risk of ozone loss from convectively injected water vapor .*" Science **337**(6096), 835-839.
- Atkins, P. W. und J. de Paula. (2006). "*Physikalische Chemie.*" 4. vollständig überarbeitete Auflage, Wiley VCH, Weinheim, D.
- Bacon, G. E. (1977). "*Neutron Scattering in Chemistry*". Butterworths, London, UK.
- Bahr, S., O. Borodin, O. Höfft, V. Kempter, A. Allouche, F. Borget, und T. Chiavassa (2006). "*Interaction of acetic acid with solid water .*" The Journal of Physical Chemistry B, **110** (17), 8649-8656.
- Baker, J. M., J. C. Dore und P. Behrens (1997). "*Nucleation of ice in confined geometry .*" The Journal of Physical Chemistry B **101**(32), 6226-6229.
- Barendrecht, H. P. (1896). "*Zur Alkoholhydratfrage .*" Zeitschrift für physikalische Chemie **20**, 234-241.
- Bartels-Rausch, T., C. Guimbaud, H. W. Gäggeler, und M. Ammann (2004) "*The partitioning of acetone to different types of ice and snow between 198 and 223 K .*" Geophysical Research Letters **31**(16), L 16110.
- Bartels-Rausch, T., T. Huthwelker H. W. Gäggeler, und M. Ammann (2005). "*Atmospheric Pressure Coated-Wall Flow-Tube Study of Acetone Adsorption on Ice*", J. Phys. Chem. A **109**, 4531-4539.
- Bartels-Rausch, T., V. Bergeron, J. H. E. Cartwright, R. Escribano, J. L. Finney, H. Grothe, P. J. Gutiérrez (2012). "*Ice structures, patterns, and processes: a view across the icefields.*" Reviews of Modern Physics **84**(2), 885-944.
- Bartels-Rausch, T. (2013). "*Chemistry: Ten things we need to know about ice and snow.*" Nature **494**(7435), 27-29.
- Bartels-Rausch, T., H-W. Jacobi, T. F. Kahan, J. L. Thomas, E. S. Thomson, J. P. D. Abbatt, M. Ammann (2014). "*A review of air-ice chemical and physical interactions (AICI): liquids, quasi-liquids, and solids in snow.*" Atmospheric Chemistry and Physics **14** (3), 1587-1633.
- Barton, J. R. und C. C. Hsu. (1969). "*PVTx properties of associated vapors of formic and acetic acids.*" Journal of Chemical and Engineering Data **14**(2), 184-187.
- Bathen, D. und M. Breitbach. (2001). „*Adsorptionstechnik*“. Springer Verlag, Berlin, D.
- Behr, P., U. Scharfenort und R. Zellner (2003), "*Thermodynamics and kinetics of the interaction of acetone and acetic acid with ice surfaces at temperatures between 190-220 K*", International Symposium on Combustion and Atmospheric Pollution, 575-578.
- Behr, P., A. Terziyski und R. Zellner (2004). "*Reversible gas adsorption in coated wall flow tube reactors. Model simulations for langmuir kinetics .*" Zeitschrift für Physikalische Chemie/International journal of research in physical chemistry and chemical physics **218**(11), 1307-1327.
- Behr, P., A. Terziyski und R. Zellner (2006). "*Acetone adsorption on ice surfaces in the temperature range T= 190-220 K: Evidence for aging effects due to crystallographic*

- changes of the adsorption sites.*" The Journal of Physical Chemistry A **110** (26), 8098-8107.
- Benson, S. W. (1976). "*Thermochemical kinetics*". 2.Auflage, Wiley-VCH, New York, NY, USA.
- Berster, P. und M. Gelhausen (2013). „*Luftverkehrsbericht – Daten und Kommentierungen des deutschen und weltweiten Luftverkehrs.*“ Version 0.1, Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt, Statistisches Bundesamt.
- Bliefert, C. (2002). "*Umweltchemie.*" 3. Auflage. Wiley-VCH, Weinheim, D.
- Bogdan, A. und M. J. Molina. (2009). " *Why Does Large Relative Humidity with Respect to Ice Persist in Cirrus Ice Clouds?*." The Journal of Physical Chemistry A **113**(51), 14123-14130.
- Brunauer, S., P. H. Emmett und E. Teller (1938). " *Adsorption of gases in multimolecular layers.*" Journal of the American Chemical Society **60**(2), 309-319.
- Büttner, R. und G. Maurer. (1983). " *Dimerisierung einiger organischer Säuren in der Gasphase.*" Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie **87**(10), 877-882.
- Bundesverband der deutschen Bioethanolwirtschaft (2014). „*Marktbericht 2013*“. <http://www.bdbe.de/branche/deutschland/> (April 2014)
- Burkhardt, U., und B. Kärcher (2011). " *Global radiative forcing from contrail cirrus .*" Nature climate change **1**(1), 54-58.
- Calvert, J. G. (1990). "*Glossary of atmospheric chemistry terms (Recommendations 1990)* ." Pure and applied chemistry **62**(11), 2167-2219.
- Cammann, K. (Hrsg.) (2001). "*Instrumentelle Analytische Chemie.*" Spektrum Akademischer Verlag GmbH, Heidelberg, D.
- Carlos-Cuellar, S., P. Li, A. P. Christensen, B. J. Krueger, C. Burrichter und V. H. Grassian (2003). " *Heterogeneous uptake kinetics of volatile organic compounds on oxide surfaces using a Knudsen cell reactor: Adsorption of acetic acid, formaldehyde, and methanol on  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and SiO<sub>2</sub> .*" The Journal of Physical Chemistry A **107**(23), 4250-4261.
- Chang, H.-Y. A., T. Koop, L. T. Molina und M. J. Molina (1999). " *Phase transitions in emulsified HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O and HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O solutions.* " The Journal of Physical Chemistry A **103**(15), 2673-2679.
- Chao, J. und B. J. Zwolinski. (1978). " *Ideal gas thermodynamic properties of methanoic and ethanoic acids.*" Journal of Physical and Chemical Reference Data **7**(1), 363-377.
- Chapman, S. (1930). "XXXV. *On ozone and atomic oxygen in the upper atmosphere .*" The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science **10**(64), 369-383.
- Chebbi, A. und P. Carlier. (1996). " *Carboxylic acids in the troposphere, occurrence, sources, and sinks: A review.* " Atmospheric Environment **30**(24), 4233-4249.
- Comstock, J. M., T. P. Ackerman und D. D. Turner (2004). " *Evidence of high ice supersaturation in cirrus clouds using ARM Raman lidar measurements .*" Geophysical research letters **31**(11), L11106.
- Conway, T.J. und P.P. Tans, L. S. Waterman, K. W. Thoning, D. R. Kitzis, K. A. Masarie und N. Zhang (1994). " *Evidence of interannual variability of the carbon cycle from the NOAA/CMDL global air sampling network .*" J. Geophys. Research **99**, 22831-22855.
- Coolidge, A. S. (1928). " *The vapor density and some other properties of formic acid.* " Journal of the American Chemical Society **50**(8), 2166-2178.

- Cox, R. A., M. A. Fernandez, A. Symington, M. Ullerstam und J. P. D. Abbatt (2005). "A Kinetic Model for Uptake of  $\text{HNO}_3$  and  $\text{HCl}$  on ice in a Coated Wall Flow System", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 3434-3442.
- Crutzen, P. J. und F. Arnold. (1986). "Nitric acid cloud formation in the cold Antarctic stratosphere: A major cause for the springtime 'ozone hole'." *Nature* **324**, 651 - 655.
- Darvas, M., J. Lasne, C. Laffon, P. Parent, S. Picaud und P. Jedlovszky (2012) "Adsorption of Acetaldehyde on Ice As Seen from Computer Simulation and Infrared Spectroscopy Measurements." *Langmuir* **28**(9), 4198-4207.
- Demiral, K. (2002). "Heterogene Wechselwirkungen von 1-Propanol mit Eisoberflächen." Diplomarbeit, Universität Essen.
- Dlugokencky, E., E. Nisbet, R. Fischer und D. Lowry (2011). "Global atmospheric methane: budget, changes and dangers". *Philosophical Transactions of the Royal Society a-Mathematical Physical and Engineering Sciences* **369**, 2058-2072.
- Dlugokencky, E. und P. Tans. (2014). "NOAA/ESRL – Trends in atmospheric carbon dioxide." ([www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/](http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/)).
- Dominé, F. und L. Rey-Hanot. (2002) "Adsorption isotherms of acetone on ice between 193 and 213 K." *Geophysical research letters* **29**(18), 1873-1877.
- Doney, S. C. (2010). "The growing human footprint on coastal and open-ocean biogeochemistry." *Science* **328**(5985), 1512-1516.
- Dore, J. E., R. Lukas, D. W. Sadler, M. J. Church und D. M. Karl (2009). „Physical and biogeochemical modulation of ocean acidification in the central North Pacific ." *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **106**(30), 12235-12240.
- Dowell, L. G. und A. P. Rinfret. (1960) "Low-temperature forms of ice as studied by X-ray diffraction." *Nature* **188**, 1144-1148.
- Elliot, W. und D. Gaffen. (1995). "Water vapour in the climate system. A special report." Chapman Conference on Water Vapor in the Climate System, Jekyll Island, GA, USA.
- Farman, J. C. (1977). "Ozone measurements at British Antarctic Survey stations." *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. B, Biological Sciences* **279**(963), 261-271.
- Farman, J. C., B. G. Gardiner und J. D. Shanklin (1985). "Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal  $\text{ClO}_x/\text{NO}_x$  interaction" . **315**(6016), 207-210.
- Farmer, G. T. und J. Cook. (2013). "Carbon Dioxide, Other Greenhouse Gases, and the Carbon Cycle." *Climate Change Science: A Modern Synthesis*. Springer Netherlands, 199-215.
- Frömming, C., M. Ponater, U. Burkhardt, A. Stenke, S. Pechtl und R. Sausen (2011). "Sensitivity of contrail coverage and contrail radiative forcing to selected key parameters." *Atmospheric Environment* **45**(7), 1483-1490.
- Garfinkel, C. I., D.W. Ward, L. D. Oman, L. Wang und M. M. Hurwitz (2013). "Temperature trends in the tropical upper troposphere and lower stratosphere: Connections with sea surface temperatures and implications for water vapor and ozone." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **118** (17), 9658-9672.
- Girardet, C. und C. Toubin. (2001). "Molecular atmospheric pollutant adsorption on ice: a theoretical survey." *Surface Science Reports* **44**(7), 159-238.
- Goldstein, A. H. und G. W. Schade. "Quantifying biogenic and anthropogenic contributions to acetone mixing ratios in a rural environment ." *Atmospheric Environment* **34**(29), 4997-5006.

- Guenther, A., C. N. Hewitt, D. Erickson, R. Fall, C. Geron, T. Graedel, P. Harley (1995). "A global model of natural volatile organic compound emissions." *Journal of Geophysical research* **100**(D5), 8873-8892.
- Guenther, A. (2013). "Biological and Chemical Diversity of Biogenic Volatile Organic Emissions into the Atmosphere." *ISRN Atmospheric Sciences* **2013** (786290), 1-27.
- Guimbaud, C., T. Bartels-Rausch und M. Ammann (2003) "An atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometer (APCI-MS) combined with a chromatographic technique to measure the adsorption enthalpy of acetone on ice." *International Journal of Mass Spectrometry* **226** (2), 279-290.
- Hansen, T. C., M. M. Koza und W. F. Kuhs (2008a). "Formation and annealing of cubic ice: I. Modelling of stacking faults." *Journal of Physics: Condensed Matter* **20**(28), 285104.
- Hansen, T. C., M. M. Koza und W. F. Kuhs (2008b). "Formation and annealing of cubic ice: II. Kinetic study." *Journal of Physics: Condensed Matter* **20**(28), 285105.
- Heard, D. E. und A. Saiz-Lopez (2012). "Atmospheric chemistry." *Chemical Society Reviews* **41**(19), 6229-6230.
- Helmig, D., V. Petrenko, P. Martinerie, E. Witrant, T. Röckmann, A. Zuiderweg, R. Holzinger (2013). "Reconstruction of Northern Hemisphere 1950–2010 atmospheric non-methane hydrocarbons." *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* **13**(5), 12991-13043.
- Heimhard, H.-J. (1977). „Gasdichtebestimmungen zur Ermittlung der Dimerisationskonstanten des Systems Ameisensäure+ Essigsäure“. Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, D.
- Heiting, E., M. Koch und Z. W. (2014). "Grundlagen der Adsorption". Chemgapedia Online. ([http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/10/adsorption/grundlagen/grundlagen\\_der\\_adsorption.vlu/Page/vsc/de/ch/10/adsorption/grundlagen/adsorptionsgleichgewichte/klassifizierung\\_von\\_sorptionsisothermen.vscml.html](http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/10/adsorption/grundlagen/grundlagen_der_adsorption.vlu/Page/vsc/de/ch/10/adsorption/grundlagen/adsorptionsgleichgewichte/klassifizierung_von_sorptionsisothermen.vscml.html)), 6.
- Hoffmann, A. (2012). "Fehlerrechnung und SI-Einheiten." Version 3.0; Grundpraktikum Physikalische Chemie 2012.
- Holloway, A. M., and R. P. Wayne (2010). "Atmospheric chemistry". Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK.
- Hoose, C., J. E. Kristjánsson, J. P. Chen und A. Hazra (2010). "A classical-theory-based parameterization of heterogeneous ice nucleation by mineral dust, soot, and biological particles in a global climate model." *Journal of the Atmospheric Sciences* **67**(8), 2483-2503.
- Howard, C. J. (1979). "Kinetic measurements using flow tubes." *Journal of Physical Chemistry*, **83**(1), 3-9.
- Hudson, P. K., M. A. Zondlo und M. A. Tolbert (2002). "The interaction of methanol, acetone, and acetaldehyde with ice and nitric acid-doped ice: Implications for cirrus clouds." *The Journal of Physical Chemistry A* **106**(12), 2882-2888.
- Hupfer, P. und W. Kuttler (Hrsg.). (2005). "Witterung und Klima." 12. Auflage, BG Teubner Verlag Stuttgart, Leipzig.
- Hurst, D., S. Oltmans und K. Rosenlof (2011). "STRATOSPHERIC WATER VAPOR OVER BOULDER, COLORADO: TRENDS, UNCERTAINTIES, AND CLIMATE IMPACTS SINCE 1980." Composition of the atmosphere-abstracts of the fifth CAWCR Workshop 15 November-17 November 2011, Melbourne, Australia.
- Huthwelker, T., M. Ammann und T. Peter (2006). "The uptake of acidic gases on ice." *Chemical reviews* **106**(4), 1375-1444.

- Inai, Y., T. Shibata, M. Fujiwara, F. Hasebe und H. Vömel (2012). "*High supersaturation inside cirrus in well - developed tropical tropopause layer over Indonesia*." Geophysical Research Letters **39**(20), L20811.
- IUPAC (2007). "*Data Sheet of Acetic Acid, Acetaldehyde, Ethanol and Formic Acid*". IUPAC Subcommittee for Gas Kinetic Data Evaluation, <http://www.iupackinetic.ch.cam.ac.uk>.
- Jayne, J. T., S. X. Duan, P. Davidovits, D. R. Worsnop, M. S. Zahniser und C. E. Kolb (1991). "*Uptake of gas-phase alcohol and organic acid molecules by water surfaces*." The Journal of Physical Chemistry **95**(16), 6329-6336.
- Jedlovsky, P., G. Hantal, K. Neuróhr, S. Picaud, P. N. M. Hoang, P. von Hessberg und J. N. Crowley (2008). "*Adsorption isotherm of formic acid on the surface of ice, as seen from experiments and grand canonical Monte Carlo simulation*." The Journal of Physical Chemistry C **112**(24), 8976-8987.
- Jellinek, H. H. G. (1967). "*Liquid-like (transition) layer on ice*". Journal of colloid and interface science, **25**(2), 192-205.
- Jensen, E. J., L. Pfister, T. P. Bui, P. Lawson und D. Baumgardner (2010). "*Ice nucleation and cloud microphysical properties in tropical tropopause layer cirrus*." Atmospheric Chemistry and Physics **10**(3), 1369-1384.
- Johnson, E. W. und L. K. Nash. (1950). "*The Vapor-Phase Association of Acetic and Trimethylacetic Acids*." Journal of the American Chemical Society **72**(1), 547-556.
- Kärcher, B. und U. Lohmann. (2003). "*A parameterization of cirrus cloud formation: Heterogeneous freezing*." Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984–2012) **108**, D14.
- Kappas, M. (2009). "*Klimatologie*". 1. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, D.
- Kerbrat, M., S. Le Calvé, P. Mirabel (2007). "*Uptake measurements of ethanol on ice surfaces and on supercooled aqueous solutions doped with nitric acid between 213 and 243 K*." The Journal of Physical Chemistry A **111**(5), 925-931.
- Kerbrat, M., T. Huthwelker, T. Bartels-Rausch, H. W. Gäggeler und M. Ammann (2010). "*Co-adsorption of acetic acid and nitrous acid on ice*." Physical Chemistry Chemical Physics **12** (26), 7194-7202.
- Kerbrat, M., T. Huthwelker, T. Bartels-Rausch, H. W. Gäggeler und M. Ammann (2010b). "*Electronic Supplementary Information: Co-adsorption of acetic acid and nitrous acid on ice*." Physical Chemistry Chemical Physics **12** (26), 7194-7202.
- Keeling, C. D. (1958). "*The concentration and isotopic abundances of atmospheric carbon dioxide in rural areas*." Geochimica et Cosmochimica Acta **13**(4), 322-334.
- Kesselmeier, J., K. Bode, C. Gerlach, E. M. Jork (1998). "*Exchange of atmospheric formic and acetic acids with trees and crop plants under controlled chamber and purified air conditions*." Atmospheric Environment **32**(10), 1765-1775.
- Kesselmeier, J. (2001). "*Exchange of short-chain oxygenated volatile organic compounds (VOCs) between plants and the atmosphere: a compilation of field and laboratory studies*," Journal of Atmospheric Chemistry **39**( 3), 219–233.
- Keyser, L. F. und M.-T. Leu. (1993). "*Morphology of nitric acid and water ice films*." Microscopy research and technique **25**(5), 434-438.
- Khare, P., N. Kumar, K. M. Kumari und S. S. Srivastava (1999). "*Atmospheric formic and acetic acids: An overview*." Reviews of Geophysics **37**(2), 227-248.
- Kippenberger, M. (2012). „*Laboruntersuchungen zur Aufnahme atmosphärischer Spurengase auf statischen und wachsenden Eisoberflächen*“, Dissertation, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz, D.

- Kobayashi, T. und T. Kuroda. (1987) "*Snow crystals.*" Morphology of Crystals, 649.
- Kochev, N., A. Terziyski, M. Milev (2013). "*Numerical Modeling of Three-Phase Mass Transition with an Application in Atmospheric Chemistry.*" Applied Mathematics **4**, 100.
- König, H. (1944). "*A cubic modification of ice.*" Zeitschrift für Kristallographie **105**(4), 279-286.
- Kompaktlexikon der Physik (2010). "*Wasserkreislauf verstärkt durch Erderwärmung*". Spektrum der Wissenschaft – die Woche, **40**, 12-14.
- Koop, T., B. Lou, A. Tsias und T. Peter (2000). "*Water activity as the determinant for homogeneous ice nucleation in aqueous solutions.*" Nature **406**(6796), 611-614.
- Koop, T. (2004). "*Homogeneous ice nucleation in water and aqueous solutions.*" Zeitschrift für Physikalische Chemie **218**(11), 1231-1258.
- Krämer, M., C. Schiller, A. Afchine, R. Bauer, I. Gensch, A. Mangold, S. Schlicht (2009). "*Ice supersaturations and cirrus cloud crystal numbers.*" Atmospheric Chemistry and Physics **9**(11), 3505-3522.
- Křepelová, A., T. Bartels-Rausch, M. A. Brown, H. Bluhm und M. Ammann (2013). "*Adsorption of Acetic Acid on Ice Studied by Ambient-Pressure XPS and Partial-Electron-Yield NEXAFS Spectroscopy at 230–240 K.*" The Journal of Physical Chemistry A **117**(2), 401-409.
- Kuhs, W. F., D. V. Bliss und J. L. Finney (1987). "*High-resolution neutron powder diffraction study of ice Ic.*" Le Journal de Physique Colloques **48**(C1), C1-631.
- Kuhs, W. F., G. Genov, D. K. Staykova und T. C. Hansen (2004). "*Ice perfection and onset of anomalous preservation of gas hydrates.*" Physical Chemistry Chemical Physics **6**(21), 4917-4920.
- Kuhs, W. F., C. Sippel, A. Falenty und T. C. Hansen (2012). "*Extent and relevance of stacking disorder in "ice Ic".*" Proceedings of the National Academy of Sciences **109**(52), 21259-21264.
- Laidler, K. J. (1965). "*Chemical kinetics*". 2<sup>nd</sup> Edition; Vol. 15; McGraw-Hill; New York, USA.
- Langmuir, I. (1918). "*The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum.*" Journal of the American Chemical society **40**(9), 1361-1403.
- Lasne, J., C. Laffon, C. Laffon, P. Parent, S. Picaud und P. Jedlovsky. (2012). "*Interaction of acetone, hydroxyacetone, acetaldehyde and benzaldehyde with the surface of water ice and HNO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O ice.*" Physical Chemistry Chemical Physics **14**(2), 697-704.
- Lide, D. R., (Hrsg.), (2004). "*CRC Handbook of Chemistry and Physics 2004-2005: A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data.*" 85. Auflage, CRC press, Boca Raton, FL, USA.
- Livingston, F. E. und S. M. George (2001). "*Diffusion kinetics of HCl hydrates in ice measured using infrared laser resonant desorption depth-profiling.*" The Journal of Physical Chemistry A **105**(21), 5155-5164.
- Livingston, F. E., J. A. Smith und S. M. George (2002). "*General trends for bulk diffusion in ice and surface diffusion on ice.*" The Journal of Physical Chemistry A **106**(26), 6309-6318.
- Lohmann, U. und J. Feichter (2005). "*Global indirect aerosol effects: a review.*" Atmospheric Chemistry and Physics **5**(3), 715-737.
- MacDonald, R. A., S. A. Shrader und D. R. Stull (1959). "*Vapor Pressures and Freezing Points of Thirty Pure Organic Compounds.*" Journal of Chemical and Engineering Data **4**(4), 311-313.

- MacDougall, F. H. (1936). "*The Molecular State of the Vapor of Acetic Acid at Low Pressures at 25, 30, 35 and 40.*" *Journal of the American Chemical Society* **58**(12), 2585-2591.
- Manney, G. L., M. L. Santee, M. Rex, N. J. Livesey, M. C. Pitts, P. Veefkind, E. R. Nash (2011). "*Unprecedented Arctic ozone loss in 2011.*" *Nature* **478** (7370), 469-475.
- Massa, W. (Hrsg.). (2007), *Kristallstrukturbestimmung*. 5. Auflage, Teubner Verlag, Wiesbaden, D.
- Matthews, H. D., T. L. Graham, S. Keverian, C. Lamontagne, D. Seto und T. J. Smith (2014). "*National contributions to observed global Warming.*" *Environmental Research Letters* **9**, 1-10.
- Mayer, E. und A. Hallbrucker (1987). "*Cubic ice from liquid water.*" *Nature* **235**, 601-602.
- McElroy, M. B., R. J. Salatawitch, S. C. Wofsy und J. A. Logan (1986). "*Reductions of Antarctic ozone due to synergistic interactions of chlorine and bromine.*" *Nature* **321** (6072), 759-762.
- McMillan, J. A. und S. C. Los. (1965). "*Vitreous ice: Irreversible transformations during warm-up.*" *Nature* **206**, 806-807.
- Millet, D. B., A. Guenther, D. A. Siegel, N. B. Nelson, H. B. Singh, J. A. de Gouw, C. Warneke (2010) "*Global atmospheric budget of acetaldehyde: 3-D model analysis and constraints from in-situ and satellite observations.*" *Atmospheric Chemistry and Physics* **10**(7), 3405-3425.
- Montzka, S. A., E. J. Dlugokencky und J. H. Butler (2011). "*Non-CO<sub>2</sub> greenhouse gases and climate change.*" *Nature*, **476**(7358), 43-50.
- Müller, U. (2008). "*Anorganische Strukturchemie*". 6. aktualisierte Auflage, Springer Verlag, Wiesbaden, D.
- Murphy, D. M. (2003). "*Dehydration in cold clouds is enhanced by a transition from cubic to hexagonal ice.*" *Geophysical research letters* **30**(23), 2230.
- Murphy, D. M. und T. Koop (2005). "*Review of the vapour pressures of ice and supercooled water for atmospheric applications.*" *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society* **131**(608), 1539-1565.
- Murray, B. J., D. A. Knopf und A. K. Bertram (2005). "*The formation of cubic ice under conditions relevant to Earth's atmosphere.*" *Nature* **434**(7030), 202-205.
- Murray, B. J. (2008). "*Inhibition of ice crystallisation in highly viscous aqueous organic acid droplets.*" *Atmospheric Chemistry and Physics* **8**(17), 5423-5433.
- Murray, B. J., T. W. Wilson, S. Dobbie, Z. Cui, S. M. R. K. Al-Jumur, O. Möhler, M. Schnaiter (2010). "*Heterogeneous nucleation of ice particles on glassy aerosols under cirrus conditions.*" *Nature Geoscience* **3**(4), 233-237.
- Naik, V., K. M. Fiore, L. W. Horowitz, H. B. Singh, C. Wiedinmyer, A. Guenther, J. A. de Gouw (2010). "*Observational constraints on the global atmospheric budget of ethanol.*" *Atmospheric Chemistry and Physics* **10**(12), 5361-5370.
- Nehme, R. (2006). "*Adsorption von Essigsäure an Eisoberflächen bei Temperaturen um 200 Kelvin.*" Diplomarbeit. Universität Duisburg-Essen.
- Newman, P. A., E.R. Nash, S. Limpasuvan, D. W. J. Thompson und J. R. Holton (2012). "*State of the Climate – Ozone depletion.*" *Bull. Am. Met. Soc.* **93** (7), 159-161.
- NIST. (2014). NIST Mass Spec Data Center, S.E. Stein, director, "Mass Spectra" in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, <http://webbook.nist.gov>, (retrieved January 30, 2014)
- Nguyen, H. T.-H., N. Takenaka, H. Bandow, Y. Maeda, S. T. de Oliva, M. Botelho und T. M. Tavares (2001). "*Atmospheric alcohols and aldehydes concentrations measured in*

- Osaka, Japan and in Sao Paulo, Brazil. " *Atmospheric Environment* **35**(18), 3075-3083.
- Palacios, O. D. C., A. Inaba und O. Andersson (2010). " *Low-temperature heat capacity of a two-dimensionally ordered structure of ice crystallized from glycerol aqueous solutions.*" *Thermochimica Acta* **500**(1), 106-110.
- Papagiannakopoulos, P., X. Kong, E. S. Thomson, J. B. C. Pettersson. (2014) " *Water Interactions with Acetic Acid Layers on Ice and Graphite .*" *The Journal of Physical Chemistry B*, TBP.
- Peter, T., C. Marcolli, P. Spichtinger, T. Corti, M. B. Baker und T. Koop (2006). "When dry air is too humid." *Science* **314**(5804), 1399-1402.
- Peter, T. und J.-U. Groö. (2012). " *Polar Stratospheric Clouds and Sulfate Aerosol Particles: Microphysics, Denitrification and Heterogeneous Chemistry .*" *Stratospheric Ozone Depletion and Climate Change*, 108-144.
- Petitjean, M., P. Mirabel und S. Le Calve (2009). " *Uptake measurements of acetaldehyde on solid ice surfaces and on solid/liquid supercooled mixtures doped with HNO<sub>3</sub> in the temperature range 203– 253 K.*" *The Journal of Physical Chemistry A* **113**(17), 5091-5098.
- Petrenko, V. F. und R. W. Whitworth. (1999). " *Physics of ice*". Oxford University Press, UK.
- Peybernes, N., S. Le Calvé, P. Mirabel, S. Picaud und P. N. M. Hoang (2004). " *Experimental and theoretical adsorption study of ethanol on ice surfaces .*" *The Journal of Physical Chemistry B* **108**(45), 17425-17432.
- Picaud, S., P. N. M. Hoang, N. Peybernes, P. Mirabel und S. Le Calve (2005). " *Adsorption of acetic acid on ice: Experiments and molecular dynamics simulations .*" *The Journal of chemical physics* **122**(19), 194707-194710.
- Pöschl, U., Y. Rudich und M. Ammann (2007). " *Kinetic model framework for aerosol and cloud surface chemistry and gas-particle interactions–Part 1: General equations, parameters, and terminology.*" *Atmospheric Chemistry and Physics* **7**(23), 5989-6023.
- Pruppacher, H. R., J. D. Klett und P. K. Wang (1998). " *Microphysics of clouds and precipitation.*" *Aerosol Science and Technology* **28**, 381-382.
- Quéré, C. Le, R. J. Andres, T. Boden, T. Conway, R. A. Houghton, J. I. House, G. Marland (2012). " *The global carbon budget 1959–2011 .*" *Earth System Science Data Discussions* **5**(2), 1107-1157.
- Rahmsdorf, S. und H.J. Schellnhuber (2012). *Der Klimawandel: Diagnose, Prognose, Therapie*. 7. Auflage, C.W. Beck Verlag, München.
- Ravishankara, A. R. (2012) " *Water Vapor in the Lower Stratosphere.*" *science* **337**(6096), 809-810.
- Ravishankara, A. R. und D. R. Hanson. (1996). " *Differences in the reactivity of type I polar stratospheric clouds depending on their phase .*" *Journal of geophysical research* **101**(D2), 3885-3890.
- Reiner, T., O. Möhler und F. Arnold (1999). " *Measurements of acetone, acetic acid, and formic acid in the northern midlatitude upper troposphere and lower stratosphere .*" *Journal of Geophysical Research* **104**(11D), 13943-13952.
- Riikonen, M., M. Silanpää, L. Virta, D. Sullivan, J. Moilanen und I. Luukkonen (2000). " *Halo observations provide evidence of airborne cubic ice in the Earth's atmosphere.*" *Applied Optics* **39**(33), 6080-6085.
- Ritter, H. L. und J. H. Simons. (1945). " *The molecular state of acetic acid vapor .*" *Journal of the American Chemical Society* **67**(5), 757-762.



- Romanias, M. N., A. G. Zogka, V. C. Papadimitriou und P. Papagiannakopoulos (2012). "*Uptake Measurements of Acetic Acid on Ice and Nitric Acid-Doped Thin Ice Films over Upper Troposphere/Lower Stratosphere Temperatures.*" The Journal of Physical Chemistry A **116**(9): 2198-2208.
- Rowland, F. S. und M. J. Molina (1975) "*Chlorofluoromethanes in the environment.*" Reviews of Geophysics **13**(1), 1-35.
- Rundle, R. E. (1955). "*The structure of ice*". The Journal of Physical Chemistry, **59**(8), 680-682.
- Sander, R., (1999). "*Compilation of Henry's Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry (Version 3)*". URL: [http://www.mpch-mainz.mpg.de/\\_sander/res/henry.html](http://www.mpch-mainz.mpg.de/_sander/res/henry.html).
- Sarmiento, J. L. und N. Gruber. (2006). *Ocean biogeochemical dynamics*. Vol. **1015**. Princeton University Press, Princeton, UK.
- Scheiff, P. (2011). "*Kinetik und Thermodynamik der Aufnahme von Carbonyl-Verbindungen an Eisoberflächen bei Temperaturen um 200 K.*" Master-Arbeit, Universität Duisburg-Essen.
- Scherer, M., H. Vömel, S. Fueglistaler, S. J. Oltmans und J. Stähelin (2008). "*Trends and variability of midlatitude stratospheric water vapour deduced from the re-evaluated Boulder balloon series and HALOE.*" Atmospheric Chemistry and Physics **8**(5), 1391-1402.
- Schiller, C., J. U. Grooß, P. Konopka, F. Plöger, F. H. Silva dos Santos und N. Spelten (2009) "*Hydration and dehydration at the tropical tropopause.*" Atmospheric Chemistry and Physics **9**(24), 9647-9660.
- Schoofs, G. R. und J. B. Benziger (1984). "*Decomposition of acetic acid monomer, acetic acid dimer, and acetic anhydride on Ni (111).*" Surface science **143**(2), 359-368.
- Seco, R., J. Penuelas und I. Fiecella (2007). "*Short-chain oxygenated VOCs: Emission and uptake by plants and atmospheric sources, sinks, and concentrations.*" Atmospheric Environment **41**(12), 2477-2499.
- Seinfeld, J. H. und S. N. Pandis (2012). „*Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change.*” 2.Auflage, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, USA.
- Seisel, S. (2007). „*Heterogene Reaktionen- Adsorption.*“ Vorlesung SS 2007, Universität Duisburg-Essen.
- Shallcross, F. V. und G. B. Carpenter (2004). "*X - Ray Diffraction Study of the Cubic Phase of Ice*". The Journal of Chemical Physics, **26**(4), 782-784.
- Shilling, J. E., M. A. Tolbert, O. B. Toon, E. J. Jensen, B. J. Murray und A. K. Bertram (2006). "*Measurements of the vapor pressure of cubic ice and their implications for atmospheric ice clouds.*" Geophysical research letters **33**(17), 801-806.
- Shirane, G., S. M. Shapiro und J. M. Tranquada (2004). "*Neutron scattering with a triple-axis spectrometer: basic techniques.*" Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- Singh, H., Y. Chen, A. Tabazadeh, Y. Fukui, I. Bey, R. Yantosca, D. Jacob (2000). "*Distribution and fate of selected oxygenated organic species in the troposphere and lower stratosphere over the Atlantic.*" Journal of Geophysical Research: Atmospheres, **105** (D3), 3795-3805.
- Singh, H. B., L. J. Salas, R. B. Chatfield, E. Czech, A. Fried, J. Walega, M. J. Evans (2004). "*Analysis of the atmospheric distribution, sources, and sinks of oxygenated volatile organic chemicals based on measurements over the Pacific during TRACE - P.*" Journal of Geophysical Research: Atmospheres **109**(D15S07), 1-20.

- Sokolov, O. und J. P. D. Abbatt (2002). "*Adsorption to ice of n-alcohols (ethanol to 1-hexanol), acetic acid, and hexanal.*" The Journal of Physical Chemistry A **106**(5), 775-782.
- Solomon, S., R. R. Garcia, S. F. Rowland und D. J. Wuebbles (1986) "*On the depletion of Antarctic ozone.*" Nature **321**(6072), 755-758.
- Solomon, S. (1999). "*Stratospheric ozone depletion: A review of concepts and history.*" Reviews of Geophysics **37** (3), 275-316.
- Solomon, S., K. H. Rosenlof, R. W. Portmann, J. S. Daniel, S. M. Davis, T. J. Sanford und G. K. Plattner (2010). "*Contributions of stratospheric water vapor to decadal changes in the rate of global warming*". Science, **327**(5970), 1219-1223.
- Somnitz, H. (2009). "*Quantum chemical studies of the adsorption of single acetone molecules on hexagonal ice Ih and cubic ice Ic.*" Physical Chemistry Chemical Physics **11**(7), 1033-1042.
- Somnitz, H. (2012). "*Quantum chemical studies of the adsorption of small VOCs on hexagonal(Ih) and cubic(Ic) ice surfaces.*" Poster, 48th Symposium on Theoretical Chemistry – KIT, Karlsruhe, D.
- Souza, S. R., P. C. Vasconcellos und L. R. F. Carvalho (1999). "*Low molecular weight carboxylic acids in an urban atmosphere: Winter measurements in Sao Paulo City, Brazil.*" Atmospheric Environment **33**(16), 2563-2574.
- Steinbrecher, R. und R. Koppmann. (2007) "*Bedeutung biogener Kohlenwasserstoffe–Biosphäre und Atmosphäre.*" Chemie in unserer Zeit **41**, 286-292.
- Steinbrecher, R., G. Smiatek, R. Köble, G. Seufert, J. Theloke, K. Hauff, P. Ciccioli, R. Vautard und G. Curci (2008). "*VOC emissions from natural and semi-natural vegetation for Europe and neighbouring countries in the East and South: Intra-/Inter-annual variability.*" Atmospheric Environment **43**, 1380-1391.
- Stolzenberger-Rodriguez, A. (2012). "*GeoDataZone - Kohlenstoffkreislauf.*" Geo Data Zone.
- Stubenrauch, C. J., W. B. Rossow, S. Kinne, S. Ackerman, G. Cesana, H. Chepfer, L. Di Girolamo (2013). "*Assessment of global cloud datasets from satellites: Project and database initiated by the GEWEX Radiation Panel.*" Bulletin of the American Meteorological Society .
- Symington, A., R. A. Cox und M. A. Fernandez (2010). "*Uptake of organic acids on ice surfaces: Evidence for surface modification and hydrate formation.*" Zeitschrift für Physikalische Chemie **224**(7), 1219-1245.
- Symington, A., L. M. Leow, P. T. Griffiths und R. A. Cox (2012). "*Adsorption and Hydrolysis of Alcohols and Carbonyls on Ice at Temperatures of the Upper Troposphere.*" The Journal of Physical Chemistry A **116**(24), 5990-6002.
- Takahashi, T. (1982). "*On the role of cubic structure in ice nucleation.*" Journal of Crystal Growth, **59**(3), 441-449.
- Taylor, M. D. und J. Bruton. (1952) "*The Vapor Phase Dissociation of Some Carboxylic Acids. II. Formic and Propionic Acids*1, 2." Journal of the American Chemical Society **74**(16), 4151-4152.
- Terziyski, A. (2006). „*Experimental and modelling studies of the adsorption of acetone on ice surfaces at temperatures around 200 K.*” Dissertation. Universität Duisburg-Essen.
- Terziyski, A. und N. T. Kochev. (2011). "*Distributed software system for data evaluation and numerical simulations of atmospheric processes.*" Numerical Methods and Applications. Springer Verlag, Berlin, D, 182-189.
- Terziyski, A., P. Scheiff, N. Kochev, P. Behr und R. Zellner (2014). „*Simulations for Langmuir kinetics on ice surfaces with additional ice bulk diffusion. II. Application to acetic acid adsorption on ice in flow system experiments.*” to be published.

- Tovar, M. und H. A. Graf. (2007). „*Neutron Scattering Instrumentation at the Research Reactor BER II*“. Berlin Neutron Scattering Center BENSC, Broschüre. <http://www.hmi.de/bensc>.
- Varotsos, C. A. und R. Zellner. (2010). "A new modeling tool for the diffusion of gases in ice or amorphous binary mixture in the polar stratosphere and the upper troposphere ." *Atmospheric Chemistry and Physics* **10**(6), 3099-3105.
- Villanueva-Fierro, I., C. J. Popp und R. S. Martin (2004). "Biogenic emissions and ambient concentrations of hydrocarbons, carbonyl compounds and organic acids from ponderosa pine and cottonwood trees at rural and forested sites in Central New Mexico." *Atmospheric Environment* **38**(2), 249-260.
- Vollhardt, K. P. C. und N. E. Schore. (2005). „*Organische Chemie*“. 4. Auflage, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, D.
- von Hessberg, P., N. Pouvelse, A. K. Winkler, G. Schuster und J. N. Crowley (2008). "Interaction of formic and acetic acid with ice surfaces between 187 and 227 K. Investigation of single species-and competitive adsorption ." *Physical Chemistry Chemical Physics* **10**(17), 2345-2355.
- Wagner, H. G. und R. Zellner (1979). "Die Geschwindigkeit des reaktiven Abbaus anthropogener Emissionen in der Atmosphäre." *Angewandte Chemie* **91**(9), 707-718.
- Wayne, R. P. (2000). *Chemistry of Atmospheres*. 3. Auflage, Oxford University Press, Oxford, UK.
- Weber, M., W. Steinbrecht, D. S. Arndt, M. A. Baringer (2012). "State of the Climate - Stratospheric Ozone." *Bull. Am. Met. Soc.* **93** (7), 46-49.
- Wedler, G. (2008). „*Lehrbuch der Physikalischen Chemie*“. 5. vollständig überarbeitete Auflage. Wiley-VCH, Weinheim, D.
- Whalley, E. (1981). *Scheiner's halo: evidence for ice Ic in the atmosphere* . *Science*, **211**(4480), 389-390.
- Whalley, E. (1983). "Cubic ice in nature." *The Journal of Physical Chemistry* **87**(21), 4174-4179.
- Winkler, A. und P. Hess (1994). "Study of the Energetics and Dynamics of Hydrogen Bond Formation in Aliphatic Carboxylic Acid Vapors by Resonant Photoacoustic Spectroscopy." *Journal of the American Chemical Society* **116**(20), 9233-9240.
- Winkler, A. K., N. S. Holmes und J. N. Crowley (2002). "Interaction of methanol, acetone and formaldehyde with ice surfaces between 198 and 223 K ." *Physical Chemistry Chemical Physics* **4**(21), 5270-5275.
- Wittrock, F., A. Richter, S. Oetjen, J. P. Burrows, M. Kanakidou, S. Myriokefalitakis, R. Volkamer, S. Beirle, U. Platt und T. Wagner (2006). "Simultaneous global observations of glyoxal and formaldehyde from space ." *Geophysical Research Letters* **33**(16), L16804.
- Wölper, C. (2013). „*Strukturmethoden: Röntgenstrukturanalyse von Einkristallen* “. Skript zur Vorlesung, Sommersemester 2013, Universität Duisburg-Essen.
- Zellner, R. (Hrsg.). (1999). „*Global aspects of atmospheric chemistry* “(Vol. 6). Springer Verlag, New York, NY, USA.
- Zellner, R. (2006). „*Physikalische Chemie IV – Kinetik*“. Vorlesungsskript, Version 4.1, Universität Duisburg-Essen.
- Zellner, R. (2007). „*Umweltchemie der Luft*“. Vorlesung Sommersemester, Universität Duisburg-Essen.
- Zellner, R. (Hrsg.). (2011). „*Chemie über den Wolken*“. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, D.

Zondlo, M. A., P. K. Hudson, A. J. Prenni und M. A. Tolbert (2000). "*Chemistry and microphysics of polar stratospheric clouds and cirrus clouds* ." Annual review of physical chemistry **51**(1), 473-499.

## 7. Anhang

### 7.1 Fehlerrechnung

Bei einer symmetrischen oder annähernd symmetrischen Häufigkeitsverteilung von Messgrößen  $x_i$  ergibt sich der Mittelwert als

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \times \sum_{i=1}^n x_i \quad (\text{A-1})$$

Hierbei ist  $n$  die Anzahl der gemessenen Werte. Die mittlere quadratische Abweichung beziehungsweise Standardabweichung  $s$  erhält man durch:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (\text{A-2})$$

Bei einer Normalverteilung liegen innerhalb des Intervalls  $x \pm s \approx 66\%$  der Werte. In dem Intervall  $x \pm 2s$  liegen 99% der Werte. Bei einer endlichen Anzahl an Messwerten ergibt die berechnete Standardabweichung nicht unbedingt die Standardabweichung der Normalverteilung. Bei der Fehlerangabe kann dies durch die Verwendung der Student'schen  $t$ -Verteilung bei einem Konfidenzintervall von 95 % den mittleren Fehler des Mittelwerts als:

$$\Delta x = \frac{t_{0,05} \times S}{\sqrt{n}} \quad (\text{A-3})$$

Im Rahmen dieser Arbeit wird immer ein Konfidenzintervall von 95 % verwendet.

Bei der Berechnung von Ausgleichsgeraden mit einer Anzahl von  $n$  Messpunkten gilt für die Gerade

$$y = m \times x + b \quad (\text{A-4})$$

Hierbei ist  $m$  die Achsensteigung und  $b$  der Ordinatenabschnitt. Für die Gerade mit der geringsten Abweichung zu den Messpunkten müssen die folgenden Ausdrücke berechnet werden:

$$T_{x,i} = \sum_{i=1}^n x_i \quad (\text{A-5})$$

$$\bar{x} = \frac{T_{x,i}}{n} \quad (\text{A-6})$$

$$T_{y,i} = \sum_{i=1}^n y_i \quad (\text{A-7})$$

$$\bar{y} = \frac{T_{y,i}}{n} \quad (\text{A-8})$$

$$S_{XX} = \left( \sum_{i=1}^n x_i^2 \right) - \bar{x} \times T_{x,i} \quad (\text{A-9})$$

$$S_{XY} = \left( \sum_{i=1}^n x_i \times y_i \right) - \bar{x} \times T_{y,i} \quad (\text{A-10})$$

$$S_{YY} = \left( \sum_{i=1}^n y_i^2 \right) - \bar{y} \times T_{y,i} \quad (\text{A-11})$$

Die Steigung der gesuchten Geraden ergibt sich dann zu:

$$m = \frac{S_{XY}}{S_{XX}} \quad (\text{A-12})$$

Mit  $m'$  kann man  $M$  berechnen.  $M$  gibt ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, dass die gemessenen Punkte von einer Geraden wiedergegeben werden können.  $r$  ist der Korrelationskoeffizient – bei linearen Zusammenhängen liegt dieser um 0,98.

$$m' = \frac{S_{XY}}{S_{YY}} \quad (\text{A-13})$$

$$M = m' \times m \quad (\text{A-14})$$

$$r = \sqrt{M} \quad (\text{A-15})$$

Der Ordinatenabschnitt der Ausgleichsgeraden ist gegeben durch:

$$b = \bar{y} - m \times \bar{x} \quad (\text{A-16})$$

Der Punkt  $(\bar{x}, \bar{y})$  wird als Schwerpunkt der experimentellen Punkte bezeichnet durch den die Regressionsgerade verläuft.

Zur Berechnung des Fehlers der Ausgleichsgeraden müssen die folgenden Größen berechnet werden:

$$S^2 = \frac{S_{YY} - m^2 \times S_{XX}}{n - 2} \quad (\text{A-17})$$

$$V(\bar{y}) = \frac{S^2}{n} \quad (\text{A-18})$$

$$V(m) = \frac{S^2}{S_{XX}} \quad (\text{A-19})$$

$$V(b) = V(\bar{y}) + (\bar{x})^2 \times V(m) \quad (\text{A-20})$$

$$\Delta m = \pm t' \times \sqrt{V(m)} \quad (\text{A-21})$$

$$\Delta b = \pm t' \times \sqrt{V(b)} \quad (\text{A-22})$$

$$t' = t(n - 1) \quad (\text{A-23})$$

Wichtig hierfür sind die Varianzen  $V$  von Steigung sowie des y-Achsenabschnitts. Mit diesen Formeln kann also das Ergebnis der Berechnung einer Ausgleichsgeraden sowie deren Fehlergrenzen angegeben werden. Die Student'schen t-Faktoren für ein Konfidenzintervall von 95 % sind abhängig von der Anzahl der Messwerte  $n$  und sind tabellarisch dokumentiert [Hoffmann 2012].

Im Folgenden wird dies an einem Beispiel der vorliegenden Arbeit exemplarisch vorgeführt. Alle anderen Fehlerberechnungen dieser Arbeit sind identisch zu dem Beispiel durchgeführt worden.

Das gewählte Beispiel bezieht sich hier auf die Berechnung des Fehlers der Adsorptionseenthalpie von Essigsäure an Eisoberflächen im Abschnitt 4.3.2.1 – Abbildung 66.

Tabelle A-1 zeigt die Datenpunkte der Auftragung:

**Tabelle A-1:** Datenpunkte für das Beispiel der Fehlerrechnung

<b>x</b>	<b>y</b>
<b>T<sup>-1</sup> [K] x 10<sup>3</sup></b>	<b>ln (K<sub>L</sub>)</b>
5,00	-25,70
4,88	-26,39
4,76	-27,12
4,65	-27,65
4,55	-28,30

Für das gewählte Beispiel ergeben sich folgende Größen und Fehler auf die Steigung, welche durch Multiplikation mit der universellen Gaskonstante die Adsorptionseenthalpie  $\Delta H_{\text{ads}}$ .

$$T_{x,i} \approx 0,0238 \quad S_{xx} \approx 1,29 \cdot 10^{-7}$$

$$\bar{x} \approx 0,0048 \quad S_{xy} \approx 0,0007$$

$$T_{y,i} \approx -135,16 \quad S_{yy} \approx 4,1091$$

$$\bar{y} \approx -27,031$$

$$m \approx 5692,1 \quad S^2 \approx 0,0019$$

$$m' \approx 0,0002 \quad V(y) \approx 0,0003$$

$$M \approx 0,9986 \quad V(m) \approx 14778$$

$$r \approx 0,9993 \quad V(b) \approx 0,3363$$

$$\Delta m \approx 389,01$$

$$\Delta b \approx 1,8556$$

Nach der Fehlerfortpflanzung für multiplikative Verknüpfungen gilt für den Fehler von  $\Delta H_{\text{ads}}$  ( $\Delta(\Delta H_{\text{ads}})$ ):

$$\frac{\Delta(\Delta H_{\text{ads}})}{\Delta H_{\text{ads}}} = \left| \frac{\Delta m}{m} \right| + \left| \frac{\Delta R}{R} \right| \quad (\text{A-24})$$



Mit  $\Delta R = 0$  folgt:

$$\Delta(\Delta H_{\text{ads}}) = \left| \frac{\Delta m}{m} \right| \times \Delta H_{\text{ads}} = 3234,4 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \quad (\text{A-25})$$

In diesem Beispiel ergibt sich der Fehler auf die Adsorptionsenthalpie von Essigsäure an Eisoberflächen also zu  $3,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

## 7.2 Abkürzungsverzeichnis

### Physikalische Größen

#### Lateinische Buchstaben

A	{cm <sup>2</sup> }	Fläche
A <sub>d</sub>	{μm <sup>2</sup> cm <sup>-3</sup> }	Oberflächendichte von Zirruswolken
A <sub>diss</sub>	{s <sup>-1</sup> }	Präexponentieller Faktor von k <sub>diss</sub>
A <sub>R</sub>	{cm <sup>2</sup> }	Oberfläche des Rohrreaktors
c	{cm <sup>-3</sup> }	Konzentration
c <sub>b</sub>	{cm <sup>-3</sup> }	Konzentration im Bulk
c <sub>eq</sub>	{cm <sup>-3</sup> }	Gleichgewichtskonzentration
c <sub>gas</sub>	{cm <sup>-3</sup> }	Gasphasenkonzentration
c <sub>s</sub>	{cm <sup>-2</sup> }	Oberflächenkonzentration
c <sub>s,max</sub>	{cm <sup>-2</sup> }	maximale Oberflächenkonzentration
D	{cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> }	Diffusionskoeffizient
d	{cm}	Eindringtiefe
d <sub>R</sub>	{cm}	Durchmesser des Reaktors
e	{-}	Eulersche Zahl
E <sub>A,des</sub>	{kJ mol <sup>-1</sup> }	Aktivierungsenergie der Desorption
E <sub>+A,des</sub>	{kJ mol <sup>-1</sup> }	zusätzliche Aktivierungsenergie
F <sub>S</sub>	{cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> }	Strömungsfluss durch die Sonde
F <sub>seg</sub>	{cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> }	Segregationsfluss
F <sub>sol</sub>	{cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> }	Solvationsfluss
F <sub>T</sub>	{cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> }	Strömungsfluss zusätzliches Trägergas
H	{kJ mol <sup>-1</sup> }	Enthalpie
h	{J s}	Plancksches Wirkungsquantum
I <sub>p</sub>	{cm}	Sondenposition
J <sub>ads</sub>	{s <sup>-1</sup> }	Adsorptionsfluss
K	{-}	Gleichgewichtskonstante
k <sub>ads</sub>	{cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> }	Adsorptionsgeschwindigkeitskonstante
k <sub>b</sub>	{J K <sup>-1</sup> }	Boltzmann-Konstante
k <sub>des</sub>	{s <sup>-1</sup> }	Desorptionsgeschwindigkeitskonstante
k <sub>diss</sub>	{s <sup>-1</sup> }	Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante
K <sub>eq</sub>	{Pa}	Gleichgewichtskonstante Monomer / Dimer
K <sub>eq,A</sub>	{Pa}	Gleichgewichtskonstante Monomer / Dimer Ameisensäure

$K_{eq,E}$	{Pa}	Gleichgewichtskonstante Monomer / Dimer Essigsäure
$K_H$	{-}	Henry-Konstante
$K_L$	{cm <sup>3</sup> }	Langmuir-Konstante
$K_{LinC}$	{cm}	linearer Verteilungskoeffizient
$K_S$	{cm <sup>-3</sup> }	Bulk-Gleichgewichtskonstante
$k_{seg}$	{cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> }	Segregationsgeschwindigkeitskonstante
$k_{sol}$	{s <sup>-1</sup> }	Solvatationsgeschwindigkeitskonstante
$k_{re}$	{s <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup> }	Rekombinationsgeschwindigkeitskonstante
$l$	{cm}	Länge
$M$	{g mol <sup>-1</sup> }	Molare Masse
$N$	{-}	Molekülzahl
$N_{ads}$	{cm <sup>-2</sup> }	adsorbierte Moleküle pro Flächeneinheit
$N_{max}$	{cm <sup>-2</sup> }	maximale Molekülzahl pro Flächeneinheit
$n$	{-}	natürliche Zahl
$p$	{Pa}	Druck
$p_{AA}$	{Pa}	Partialdruck der Essigsäure
$p_{st}$	{Pa}	Druck bei Standardbedingungen
$R$	{J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> }	universelle Gaskonstante
$Re$	{-}	Reynolds-Zahl
$r$	{cm}	Radius des Rohrreaktors
$S$	{cm <sup>2</sup> }	Oberfläche
$s_R$	{cm}	zurückzulegende Strecke im Reaktor
$s_{v,H_2O}$	{%}	relativer Sättigungskoeffizient von Wasser
$T$	{K}	Temperatur
$T_{st}$	{K}	Temperatur bei Standardbedingungen
$t$	{s}	Zeit
$V$	{cm <sup>3</sup> }	Volumen
$\dot{V}$	{cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> }	Volumenstrom
$v$	{cm s <sup>-1</sup> }	Geschwindigkeit
$x_{mono}$	{-}	Monomeranteil
%SF	{%}	Anreicherung auf der Oberfläche
%wt	{%}	Gewichtsprozent

### Griechische Buchstaben

$\alpha$	{-}	Akkommodationskoeffizient
----------	-----	---------------------------

$\gamma_{\text{ini}}$	{-}	initialer Aufnahmekoeffizient
$\Delta H_{\text{ads}}$	{kJ mol <sup>-1</sup> }	Adsorptionsenthalpie
$\Delta H_{\text{ads,C}}$	{kJ mol <sup>-1</sup> }	Adsorptionsenthalpie bei der Chemisorption
$\Delta H_{\text{ads,P}}$	{kJ mol <sup>-1</sup> }	Adsorptionsenthalpie bei der Physisorption
$\Delta H_{\text{diss}}$	{kJ mol <sup>-1</sup> }	Dissoziationsenthalpie
$\Delta S_{\text{ads}}$	{J mol <sup>-1</sup> }	Adsorptionsentropie
$\Delta S_{\text{eva}}$	{J mol <sup>-1</sup> }	Verdampfungsenthalpie
$\Delta S^\ddagger$	{J mol <sup>-1</sup> }	Übergangszustandentropie
$\eta$	{Pa s}	dynamische Viskosität
$\Theta$	{-}	Bedeckungsgrad
$\theta_{\text{B}}$	{°}	Beugungswinkel
$\lambda$	{cm}	Wellenlänge
$\xi$	{-}	Reaktionslaufzahl
$\pi$	{-}	Kreiszahl
$\rho$	{g cm <sup>-3</sup> }	Dichte
$\sigma_0$	{cm <sup>2</sup> }	Adsorptionsquerschnitt
$\tau_{\text{ads}}$	{s}	Adsorptionszeit
$\tau_{\text{eq}}$	{s}	Zeit bis zur Gleichgewichtseinstellung
$\tau_0$	{s}	Schwingungszahl
$\bar{v}$	{cm s <sup>-1</sup> }	mittlere Molekülgeschwindigkeit
$\omega$	{s <sup>-1</sup> }	Kollisionsfaktor

### Abkürzungen

BDC	Brewer-Dobson-Zirkulation
BET	Brunauer-Emmett-Teller
b	Bulk
CCN	Wolkenkondensationskeime
CFC	Fluorchlorkohlenwasserstoffe
CWFT	Strömungsrohrreaktor
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DIC	gelöster anorganischer Kohlenstoff
DU	Dobson-Einheit
ep	extrapoliert
ESEM	environmental Scanning electron microscopy
g	Gasphase
h	Hekto-

I <sub>c</sub>	Kubisches Eis
I <sub>h</sub>	Hexagonales Eis
IR	Infrarot
ITC	Innertropische Konvergenzzone
KM	kinetische Modellauswertung
NAT	Salpetersäure-Trihydrat
NMHC	Kohlenwasserstoffe ohne Methan
OVOC	oxidierte gasförmige organische Substanzen
PAN	Peroxyacetylnitrat
PDE	partielle Differentialgleichung
ppb	Teile pro Milliarden
ppm	Teile pro Millionen
QLL	flüssigkeitsähnliche Oberflächenschicht
QMS	Quadrupol-Massenspektrometer
PSC	Polare Stratosphärenwolken
s	Oberfläche
SAA	flüssiges Schwefelsäureaerosol
SAT	Schwefelsäure-Tetrahydrat
SEM	Sekundärelektronenvervielfacher
ssl	Schicht unterhalb der Oberfläche
STS	gesättigte ternäre Lösung
TD	thermodynamische Auswertung
UT/LS	obere Troposphäre / untere Stratosphäre
VOC	gasförmige organische Substanzen
W/O	Wasser-in-Öl-Emulsion
XRD	Röntgenbeugung

## 7.3 Publikationsliste

### Referierte Publikationen

Terziyski, A., P. Scheiff et al. (2014). „*Simulations for Langmuir kinetics on ice surfaces with additional ice bulk diffusion. II. Application to acetic acid adsorption on ice in flow system experiments.*” to be published.

### Poster und Vorträge

P. Scheiff, P. Behr und R. Zellner (2013). „*Coated Wall Flow Tube Reactor (CWFTR) studies of the interaction of acetic acid with ice surfaces.*” DACA-13, 11.07.2013, 13:15-14:45 Session, C3.2a, Air-ice chemical interaction, Davos, Switzerland.

## 7.4 Lebenslauf

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.

## 7.5 Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

**„Untersuchung der Wechselwirkung von einfachen Carbonylverbindungen mit  
Eisoberflächen“**

selbst verfasst und keine außer den angegebenen Hilfsmitteln und Quellen benutzt habe, und dass die Arbeit in dieser oder ähnlicher Form noch bei keiner anderen Universität eingereicht wurde.

Essen, im Mai 2014





## **7.6 Danksagung**

Die Danksagung ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.